

Title	人為汚染物質の水環境における挙動解明と管理に関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	奥川, 光治
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	2007-05-23
URL	http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r12091
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

人為汚染物質の水環境における 挙動解明と管理に関する研究

2007年

奥 川 光 治

目 次

第1章 緒論	1
第2章 生活環境汚染物質の流出過程に関する研究	4
2.1 緒言	4
2.2 メッシュ法に基づく河川水質予測コンピュータシステムに関する研究	5
2.2.1 本研究の特徴と従来の研究	5
2.2.2 河川水質予測コンピュータシステムの概要	6
2.2.3 小矢部川への適用	9
2.2.4 河川水質予測コンピュータシステムの機能	13
2.2.5 まとめ	14
2.3 流域特性を考慮した流送能力型汚濁流出モデルに関する研究	15
2.3.1 はじめに	15
2.3.1.1 汚濁流出モデルの比較	15
2.3.1.2 本研究の基本的立場	16
2.3.2 k , n 値と流域特性との関連解析	17
2.3.2.1 解析方法と使用したデータ	17
2.3.2.2 解析結果および考察	19
2.3.3 k , n 値に関する回帰モデルの検証	22
2.3.3.1 実測 k , n 値と推定 k , n 値の比較	22
2.3.3.2 負荷量の比較	23
2.3.3.3 k , n 値に関する回帰モデルの適用範囲	24
2.3.4 まとめ	24
2.4 結言	25
2.5 参考文献	26
第3章 生活環境汚染物質の湖沼における挙動と水質管理に関する研究	28
3.1 緒言	28
3.2 湖沼における数理生態系モデルの構築	29

3.2.1 琵琶湖南湖における水質予測モデルの設定	29
3.2.1.1 概要	29
3.2.1.2 北湖水質モデルおよび南湖水質モデル	30
3.2.1.3 タンクモデル	32
3.2.1.4 汚濁負荷量モデル	33
3.2.1.5 流量モデル	34
3.2.2 水質予測モデルの検証	35
3.2.2.1 検証に用いたデータ	35
3.2.2.2 サブモデルの計算結果	36
3.2.2.3 水質予測モデルの検証	37
3.2.3 まとめ	40
3.3 湖沼における数理生態系モデルの入力関数およびサブモデルの時・空間的スケールに関する解析	40
3.3.1 モデルの精度と時・空間的スケール	40
3.3.1.1 モデルの精度	40
3.3.1.2 時間的スケール	41
3.3.1.3 空間的スケール	41
3.3.2 解析方法	42
3.3.2.1 時間的スケールに関する解析	42
3.3.2.2 空間的スケールに関する解析	42
3.3.3 解析結果および考察	43
3.3.3.1 時間的スケールに関する解析結果および考察	43
3.3.3.2 空間的スケールに関する解析結果および考察	48
3.3.4 まとめ	50
3.4 結言	51
3.5 参考文献	52
第4章 大気由来有害化学物質の降下量に関する研究	54
4.1 緒言	54
4.2 分析方法	54
4.2.1 サンプルの前処理	54
4.2.2 PAHsの分析	56
4.2.3 Ames test の方法	56

4.3 北陸におけるPAHs降下量の季節変動特性	57
4.3.1 調査方法	57
4.3.2 調査結果および考察	57
4.3.2.1 降水中のPAHs濃度	57
4.3.2.2 重回帰分析による気象条件の影響の解析	60
4.3.2.3 PAHsの溶存態と懸濁態への分配	61
4.3.2.4 降水の変異原性	62
4.3.2.5 乾性降下物によるPAHsの降下量と組成	63
4.3.2.6 降水および乾性降下物によるPAHsの降下量と組成	64
4.3.3 まとめ	66
4.4 北陸・東海におけるPAHs降下量の季節および地域変動特性	66
4.4.1 調査方法	66
4.4.2 調査結果および考察	68
4.4.2.1 1年目(2003/11～2004/4)の調査結果	68
4.4.2.2 2年目(2004/11～2005/4)の調査結果	72
4.4.2.3 クラスタ分析による季節および地域変動特性の解析	76
4.4.2.4 重回帰分析による気象条件の影響の解析	79
4.4.3 まとめ	85
4.5 結言	85
4.6 参考文献	86
第5章 大気由来有害化学物質の水環境中での挙動と管理に関する研究	88
5.1 緒言	88
5.2 PAHsおよび変異原性から見た屋根流出雨水水質の流出特性に関する研究	89
5.2.1 調査方法	89
5.2.2 調査結果	89
5.2.2.1 調査0007	89
5.2.2.2 調査0011	91
5.2.3 考察	93
5.2.3.1 PAHsの懸濁態と溶存態への分配	93
5.2.3.2 PAHsの組成	95
5.2.3.3 変異原性の発現とPAHs	95
5.2.4 まとめ	96

5.3 降水・河川・貯水池における変異原物質の流出特性に関する研究 ～懸濁性物質が変異原物質輸送に果たす役割～	97
5.3.1 調査・分析方法	97
5.3.2 調査結果および考察	98
5.3.2.1 通年調査	98
5.3.2.2 河川における降水時調査	102
5.3.3 まとめ	104
5.4 水環境におけるPAHsの分布特性に関する研究	104
5.4.1 調査方法	104
5.4.1.1 降水, 乾性降下物	104
5.4.1.2 土壌	104
5.4.1.3 貯水池・溜池・河川の底質, 上層水, 生物	104
5.4.2 調査結果および考察	105
5.4.2.1 降水, 乾性降下物	105
5.4.2.2 土壌	105
5.4.2.3 貯水池・溜池・河川の底質, 上層水, 生物	107
5.4.3 まとめと水環境におけるPAHsの分布特性	109
5.5 結言	110
5.6 参考文献	112
第6章 結論	115
謝辞	121

第1章 緒論

水環境行政の目標の一つに環境基本法に基づく水質汚濁に係る環境基準(水質環境基準)があり、生活環境の保全に関する環境基準(生活環境項目)と人の健康の保護に関する環境基準(健康項目)とに区分されていることは周知のとおりである。生活環境項目にはpH, SSなどとともにBOD, CODといった有機汚濁指標, また, 窒素, リンといった富栄養化指標が含まれ, さらに, 2003年に亜鉛の基準値が設定された水生生物の保全に係る水質環境基準(水生生物保全項目)も現在は生活環境項目として位置づけられている(須藤, 2004)。一方, 健康項目は人の健康に直接影響する有害な化学物質であり, 基準項目の26項目に加え, 要監視項目27項目が指定され, さらに要調査項目の300物質群が選定されている。水環境行政ではこれらの環境基準を維持されることが望ましい基準として行政上の目標と位置づけ, 環境基本計画をはじめ種々の計画に基づき環境施策が執り行なわれているところである。

本研究では人為汚染物質として代表的な生活環境汚染物質と有害化学物質に焦点をあてる。そのどちらにしても水質汚染の防止はそれら汚染物質の諸特性や環境中での挙動解明から出発することになる。ある程度, 汚染物質の挙動が解明された段階では, 汚染物質の発生量, 負荷量に基づく物質収支の把握が, さらには汚染物質の挙動を表現する数理モデルの構築と解析が有効な手法として実施される。それらの手法を通じて, 水質汚染防止対策の検討, 人為的な活動による水質汚染状態の今後の推移予測, あるいは種々の環境管理施策の効果予測, さらには今後必要な調査研究の重点の抽出といったことが検討できるようになる。本研究の目的は, 代表的な生活環境汚染物質と有害化学物質の水環境における挙動解明を行なうとともに, その挙動を表現する数理モデルを構築し, 環境管理・計画の場面における数理モデルの活用を図るところにある。

続く第2章では生活環境汚染物質の河川流域における流出過程を取り扱った。2.2節では, 流域および河川における流出, 流下の過程をメッシュ法に基づき表現した河川水質予測モデルが中心となったコンピュータシステムを開発した。このシステムではBODを対象水質とした。2.3節では, 窒素, リン, CODを対象水質とした $L=kQ^n$ 型の流送能力型汚濁流出モデルに着目し, k, n 値を目的変数, 種々の流域特性を説明変数とする回帰モデルを確立した。いずれも河川水質環境管理計画や閉鎖性水域の水質管理計画など行政機関等における利用を念頭においており, 環境管理施策に対応して水質, 負荷量が予測可能なように発生源等の流域特性を変数として組み込んだ。

第3章では生活環境汚染物質の湖沼における挙動を表現する水質予測モデルに関する研究をとりまとめた。本研究で提示したモデルは, 湖沼における数理生態系モデルを骨組みとしたモデルであり, 栄養塩を摂取して光合成により増殖する植物プランクトンを中心としている。また, 富栄養化現象がプランクトンの増殖という有機汚濁の原因でもあることからCODも対象水質としていること, さらには湖沼の水質が流入負荷量の変動に大きく影響されることを考慮して, 集水域での流出負荷をタンクモデルと流送能力型汚濁流出モデルで表現していることも本モデルの特徴である。3.2節では本モデルの骨組みの提示と検証を, 琵琶湖南湖およびその集水域を対象に行なった。3.3節では, 構築した水質予測モデルの入力関数およびサブモデルの時・空間的スケール

ルに関して解析した。これはモデルでどのような情報を得ようとするのかという目的に応じて、モデルの構造と与えるべき入力関数の時間的、空間的スケールをどうすればいいのかについて、客観的で、合理的な判断材料を提供するため、それぞれがモデルの精度に与える影響を説明することを目的とした。

第4～5章では有害化学物質の一つとして、おもに燃焼過程を発生源とする多環芳香族炭化水素(PAHs)について注目した。PAHsは水質環境基準には指定されていないが、Benzo[a]pyreneなど発ガン性が指摘されているものがあり、石油や石炭などの燃焼で発生し、広く環境中から検出されるため、要調査項目に含まれている物質群である。一方、大気中から検出されるPAHsは100種以上と言われており(常盤, 1992)、そのすべてを同定して毒性を議論することは現実的ではないので、有機微量汚染物質による毒性の総括的指標の1つとして変異原性を取りあげた。変異原性とは遺伝子に損傷を与え、突然変異を起こす性質のことであり、発ガン性と強い相関を示す。しかも変異原性は簡易な試験法で調べることができるため、発ガン性のプレスクリーニングあるいは代替指標として用いられている。

第4章ではおもに北陸地方、東海地方における調査結果からPAHs大気降下量の季節的、地域的な変動特性を明らかにした。4.3節では富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで実施した降水と乾性降下物それぞれに関する詳細調査の結果をまとめ、降水中のPAHs濃度、その季節変化特性と気象条件の影響、溶存態と懸濁態への分配の特徴、降水の変異原性の季節変化とそのPAHsとの関連、降水と乾性降下物によるPAHs降下量と組成について解明した。その結果、とくに冬季におけるPAHs降下量の顕著な増大が特徴であった。その原因として冬季における化石燃料消費量の増加と東アジア諸国からの長距離輸送、夏季におけるPAHsの光変換による減少などが考えられた。そこで4.4節では、冬季における降下量の増大の原因を明らかにすることを目的として、北陸地方から東海地方に至る調査地点で、2003年から2005年までの2回の冬季において、デポジットゲージによる大気降下量に関して実施した調査結果についてまとめ、PAHs大気降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明した。

第5章では大気由来のPAHsを取りあげ、変異原性にも焦点をあてながら、陸域および水域に降下した後の水環境中における挙動の解明を行なった。5.2節では屋根から流出した雨水中のPAHsや変異原性に焦点をあて、流出特性を明らかにした。屋根流出雨水を対象としたのは路面流出水とともに市街地のノンポイントソースとして重要であるばかりでなく、大都市部の水資源としての活用、地下への浸透も図られているためである。5.3節では降水、河川、貯水池という流下方向に沿って変異原物質の通年および降雨時における流出特性を、懸濁性物質が変異原物質の輸送に果たす役割を中心に解明した。本節では対象を変異原性に限定したが、一般に有機微量汚染物質は疎水性の強いものが多く、懸濁性物質への吸着が環境中での挙動に大きく影響していると考えられるからである。5.4節ではPAHsの移動経路に沿って、水環境におけるPAHsの分布特性について解明した。すなわち、降水および乾性降下物、土壌、貯水池・溜池・河川など水域の底質、上層水、プランクトン、貝類に関する調査結果を総合してPAHs含量と組成について解析した。

参考文献

- 須藤隆一(2004)水生生物保全環境基準策定の背景と今後の展望, Vol.27, No.1, pp.8-13.
常盤寛(1992)大気中のがん原物質, 大気汚染学会誌, Vol.27, No.1, pp.A8-A15.

第2章 生活環境汚染物質の流出過程に関する研究

2.1 緒言

生活環境汚染物質として、BOD、CODを代表的な指標とする有機汚濁物質と富栄養化現象の原因となる窒素、リンなどの汚染物質等がある。

有機汚濁物質による汚染は、1950～60年代の高度成長期をピークに各地の都市河川や受水域で問題が顕在化した。下水道をはじめとする各種の施策により改善が進んだ。しかし、生活環境の都市化が進み、身近な緑や水辺が少なくなるなかで、生活水準の向上、価値観の多様化により精神的な安らぎや潤いを与える環境との触れ合いが重視されるようになり、より快適な水質環境を求めて、有機汚濁対策は現在も水環境行政の重要な柱の一つである。そういう視座から行政レベルでは、快適な水質環境を創造するため、河川における水質環境管理計画が策定されている。しかし、現状の河川水質環境管理計画では、河川ごと、あるいは、大河川の場合には管理計画ブロック(いくつかの単位流域)ごとに、大雑把な将来水質予測が行なわれているにすぎず、行政機関等で蓄積されつつある河川流域に関する詳細な情報が十分活かされているとはいえない。そこで、2.2節では流域および河川における流量、水質、発生負荷量等の詳細な情報を、河川水質環境管理計画において、有効かつ迅速に利用可能とするパーソナルコンピュータを核にした水質予測コンピュータシステムを確立することを目的とした。そのため、流域および河川における流出、流下の過程を、メッシュ法に基づき表現した河川水質予測モデルを、本システムには組み込んだ。なお、対象水質はBODとした。

一方、富栄養化現象は1960～70年代以降、東京湾、伊勢湾、瀬戸内海等の閉鎖性海域で、また、とくに水道水源となっている琵琶湖や霞ヶ浦などの湖沼あるいは貯水池で問題となってきた。1971年の環境庁発足後、閉鎖性海域での富栄養化防止対策が始まり、1980年代に入って各地の条例や湖沼水質保全特別措置法、水質汚濁防止法に基づき対策が本格的に進められ始めたが、現在でも湖沼、海域における生活環境の保全に関する水質環境基準の達成率は低い。そういう状況の中で、富栄養化現象をはじめとする閉鎖性水域における水質の季節変動の解明、あるいは、個々の富栄養化防止対策がどの程度効果があるのか、また全体として効果はどうかといった予測を目的として、生態系モデルを中心とした数理モデルが利用されている(奥川・宗宮, 1983; 松岡, 1984)。しかし、利用上の問題点の1つとして、流入負荷量をいかなるモデルで与えるのかという問題がある。この場合、流入負荷モデルが満足すべき必要条件としては、①モデルの目的から、日変化ないしは月変化程度の時間変化を表現できること、②モデルの実用性を考慮すると、流域からの排出負荷量の管理など環境管理施策と対応させて流入負荷量が予測可能であること、③流量や負荷量に関して詳細な実測調査がなされていない河川にもモデルが適用可能であること、の3点が挙げられる。

現在まで、利用されている流入負荷モデルとしては原単位法と汚濁流出モデルとがある。原単位法で推定可能なのは年平均の流入負荷量であり、流入負荷モデルの必要条件②③は満たしているが、必要条件①を満足していない。一方、汚濁流出モデルには山口ら(1980)の分類による流送能力型モデル、流送能力・供給関数型モデル、さらには、いわば流出過程追跡型とでも

呼ぶべきモデルなどがある。各モデルの詳細については2.3節で述べるが、いずれも流入負荷量を流量その他の変数の関数としているため時間変化を表現することができ、必要条件①は満たしている。しかし、必要条件②については一部のモデルで環境管理施策と対応づけがなされているにすぎない。また、いずれのモデルも実測データに基づいて定数値が決定されるので必要条件③を満足していない。

本論文の2.3節では、N、P、CODを対象水質とした $L=kQ^n$ 型(L は比負荷量、 Q は比流量、 k 、 n は定数)の流送能力型汚濁流出モデルに着目し、 k 、 n 値を目的変数、種々の流域特性を説明変数とする回帰モデルを確立することを試みた。 $L=kQ^n$ 型モデルの場合、必要条件①は満たしているので、回帰モデルを使って流域特性により k 、 n 値を推定することが可能になれば、必要条件②③も満たすことになる。

詳細は2.2～2.3節に譲るが、2.2節ではメッシュ法といういわばミクロな手法で、2.3節では流送能力型汚濁流出モデルというマクロな手法で、生活環境汚染物質の河川流域における流出過程を取り扱うことになる。

2.2 メッシュ法に基づく河川水質予測コンピュータシステムに関する研究

2.2.1 本研究の特徴と従来の研究

(1)メッシュ法に基づく河川水質予測モデル

本研究の特徴の第1は、本システムの中心となる河川水質予測モデルが河川流域における詳細な情報を取り扱うことが可能のようにメッシュ法に基づいている点にある。メッシュ法に基づいて河川における水質汚濁の解析、予測を行なった例としては、まず、末石ら(1973)の研究がある。末石らは京都市内河川の汚濁分析にメッシュ法を適用し、流出率に関して検討を加えている。その結果、メッシュ別流出率の定量化が不可欠とするとともに、メッシュ別データの不足、河川の水量、水質データの精度の低さを指摘している。ここで指摘された問題点は松本ら(1973)の阿武隈川を対象にした研究でも指摘されている。しかし、和田ら(1991)は、小流域に対してではあるが、できるだけ平均化を避けてデータの収集を行ない、河川の水質予測にメッシュ法を適用している。そこでは、流達率、浄化残率の代わりにメッシュ間の移動率を導入し、末石らの指摘したメッシュ別流出率の定量化を行なっている。一方、メッシュ法は水文学の分野において流出解析の1手法として用いられており、Beasleyら(1980)、Couillardら(1988)はその手法を土壌侵食によるSSの発生、輸送の問題に拡大、適用している。本研究は、行政機関等で蓄積されつつある河川流域に関する詳細な情報から、まだ不十分な面はあるがメッシュ別データを準備し、メッシュ法に基づく水質予測モデルを大規模な河川に適用したものである。メッシュ別流出率の定量化は大河川でも計算が煩雑にならないように流出距離と流下時間の関数として取り扱っている。

(2)パーソナルコンピュータによる水質予測システム

本研究の特徴の第2は、システムがパーソナルコンピュータを核に構築されており、どこでも、容易に、対話的に河川水質を予測できる点にある。コンピュータを利用して対話的に水質予測を行なうシステムに関する研究例としては以下のようなものがある。すなわち、流入負荷量の変化に対応する湖沼水質の予測を簡易なモデルにより行なった市川ら(1986)の研究、支援システムを組み込み、流域からの排出負荷量の算定を容易にし、河川・湖沼の水質予測を行なったOkadaら

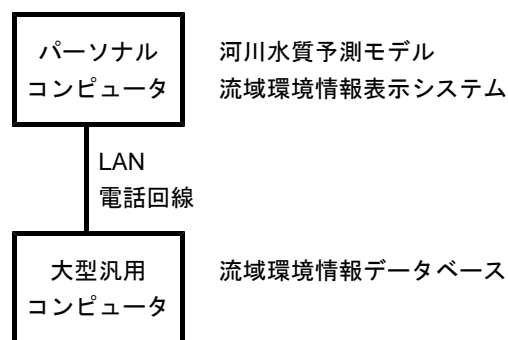


図2.2.1 河川水質予測コンピュータシステムの構成.

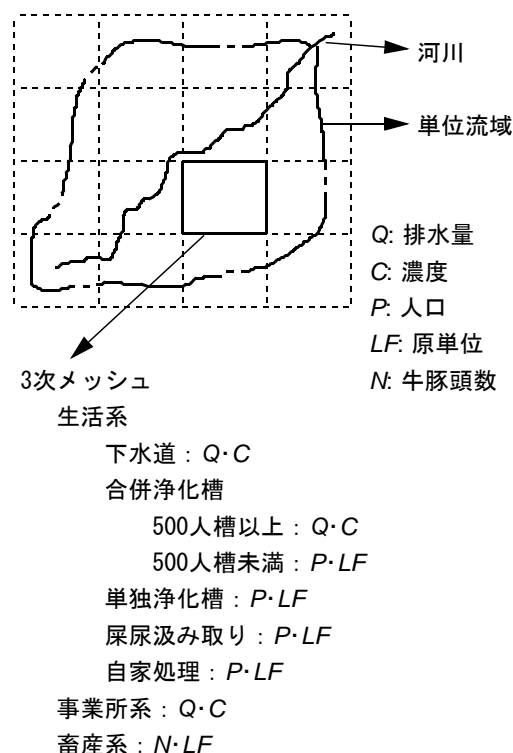


図2.2.2 汚濁負荷発生モデルの概念.

(1991)の研究、CAD(コンピュータ支援設計)ソフトウェアを利用してグラフィック出力を重視したChen(1991)の河川水質予測システムの研究、湖沼・貯水池の水質予測と人工知能による政策決定支援システムを組み合わせたRecknagelら(1991)の研究などがある。以上は、BASICあるいはMS-DOSをOS(オペレーティングシステム)とするパーソナルコンピュータを用いた研究であるが、さらには、ワークステーション(UNIX系マシン)を用いて、流域情報管理システム、流域モデルおよび水環境計画の策定マニュアルからなる流域管理支援システムの構築を目的としている福島ら(1990)の研究もある。本研究ではパーソナルコンピュータ上のQuickBASIC言語を中心にシステムが開発されており、どこでも、容易にシステムを構築することができ、システムの変更も簡単である。また、流域環境情報の表示や水質予測などを対話的に、ビジュアルな表示で行なうことが可能である。

2.2.2 河川水質予測コンピュータシステムの概要

(1)システムの構成

一般に利用が容易なように、本システムはパーソナルコンピュータを中心に構成される(図2.2.1参照)。パーソナルコンピュータ上では、QuickBASICで記述された河川水質予測モデルならびに流域環境情報表示システムが作動する。河川水質予測モデル、流域環境情報表示システムで使用するデータファイルは、おもに、富山県立大学計算機センターの大型汎用コンピュータFACOM M760上に構築された流域環境情報データベースを検索、加工、転送したものである。大型汎用コンピュータはLAN、あるいは、電話回線によりパーソナルコンピュータからオンライン利用が可能となっている。

なお、本システムを開発した当初からコンピュータ技術の進展はめまぐるしく、富山県立大学

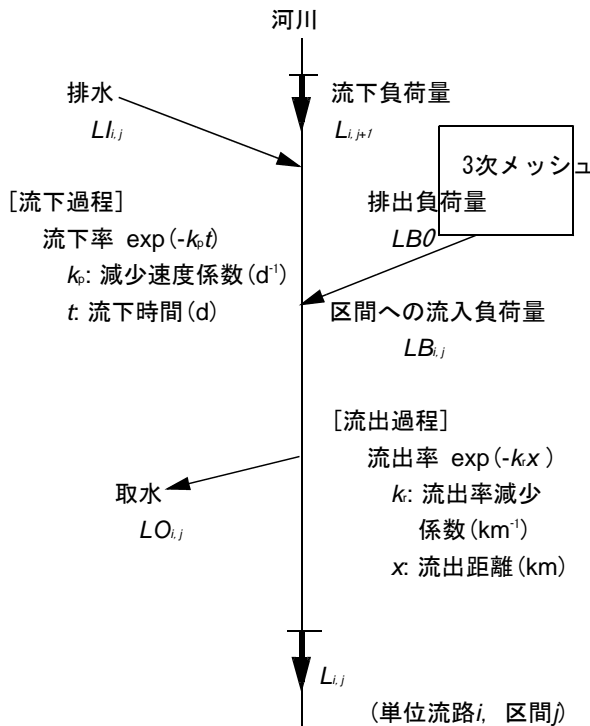


図2.2.3 流出・流下過程モデルの概念.

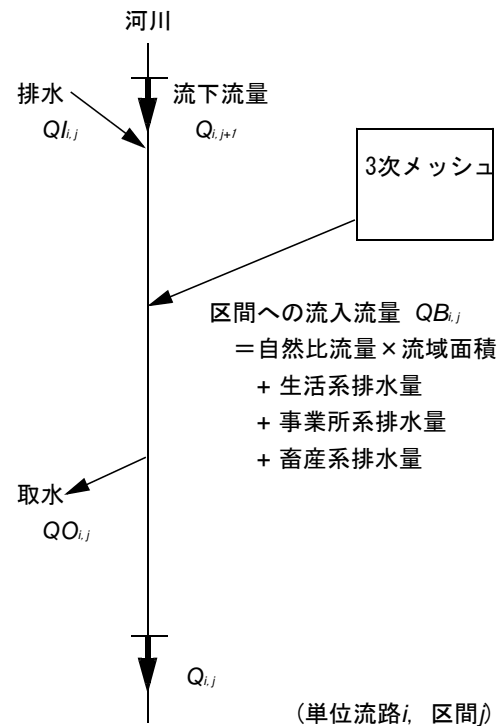


図2.2.4 流量収支モデルの概念.

計算機センターの大型汎用コンピュータもUNIX系マシンやパーソナルコンピュータに代替された. パーソナルコンピュータのメモリ容量と処理能力が向上した現在では本システムはすべてパーソナルコンピュータで処理することが可能である.

(2)国土数値情報

本システムでは, 汚濁物質の流出メカニズムのモデル化にあたり, 国土数値情報の河川および流域に関する概念を参考にした(建設省国土地理院地図管理部, 1983). 国土数値情報では原則として1:25,000地形図に図示されている河川に関する情報が数値化されている. 河川は上流端から合流点まで, 合流点から合流点まで, 合流点から下流端までを1つずつの単位流路とされ, それぞれの流域が単位流域と呼ばれている. 一方, 1:25,000地形図を縦横10等分して得られるメッシュは3次メッシュと呼ばれており, 国土数値情報の基準のメッシュとなっている. なお, 3次メッシュはおよそ1km四方である.

(3)河川水質予測モデル

本システムの核となる河川水質予測モデルでは, 汚濁物質の流出メカニズムとして, 3次メッシュで発生した汚濁物質が溝, 水路を経て河川に出るまでの面的な流出過程と河川に出てから下流点までの線的な流下過程とに分けて考え(浮田・中西, 1985), サブモデルとして, 汚濁負荷発生モデル, 流出・流下過程モデルを構築した. さらに, 流量を算定するための流量収支モデルを構築した.

汚濁負荷発生モデル(図2.2.2参照)では, 3次メッシュからの生活系, 事業所系, 畜産系の汚濁負荷排出量が原単位法等により算出される. 流出・流下過程モデル(図2.2.3参照)では, 河川が原則として1kmの区間に細分される. そして, 各メッシュから排出された汚濁物質の河川への流出率は次式で表わされる.

$$k_1 = \exp(-k_1 x) \quad (2.1)$$

ここで、 k_1 は流出率、 k_r は流出率減少係数(km^{-1})、 x は流出距離(km)である。なお、流出距離は、上述のように面的な流出過程を考えているので実際の値が不明であるとともにメッシュがおおよそ1km四方という有限の要素であることから、メッシュの中心点から流出先の河川区間までの直線距離とした。次に、流下過程での分解・沈殿等浄化作用は次式で考慮される。

$$k_2 = \exp(-k_v t) \quad (2.2)$$

ここで、 k_2 は流下率、 k_v は減少速度定数(d^{-1})、 t は流下時間(d)であり、流下時間は流下距離と流速から求められる。流出率と流下率の関数形が異なるのは、流下率については既存の研究が多くあり、減少速度定数を利用できるのでに対し、流出率では利用できないからである。

以上を考慮して、河川の任意の区間における流下負荷量は次式で算定される。

$$L_{i,j} = L_{i,j+1} \exp(-k_p t) + LB_{i,j} + LI_{i,j} - LO_{i,j} \quad (2.3)$$

$$LB_{i,j} = \sum_k LB_{0k} \exp(-k_r x_k) \quad (2.4)$$

$$LB_{0k} = LH_k + LE_k + LL_k \quad (2.5)$$

ここで、添字 i, j, k はそれぞれ単位流路の番号、河川区間の番号、3次メッシュの番号、 L は河川の任意の区間における流下負荷量、 LB および LI はそれぞれ河川の任意の区間への流域からの流出負荷量および直接的な排水による負荷量、 LO は河川の任意の区間からの取水にともなう負荷量、 LB_{0k} は3次メッシュにおける排出負荷量、ならびに LH, LE および LL は生活系の負荷量、事業所系の負荷量および畜産系の負荷量であり、 Σ は当該河川区間に流出する3次メッシュすべてについて総和をとることを意味する。

一方、流量収支モデル(図2.2.4参照)では、各区間の低水流量が、実測の自然比流量と各区間の流域面積、さらには、生活用水、工業用水、農業用水、発電用水、浄化用水等の河川からの取水量と河川への排水量が考慮され、次式で算定される。

$$Q_{i,j} = Q_{i,j+1} + QB_{i,j} + QI_{i,j} - QO_{i,j} \quad (2.6)$$

$$QB_{i,j} = \sum_k (QS_i \cdot A_k + QH_k + QE_k + QL_k) \quad (2.7)$$

ここで、 Q は河川の任意の区間における流下流量、 QB および QI はそれぞれ河川の任意の区間への流域からの流出流量および直接的な排水量、 QO は河川の任意の区間からの取水量、 QS, QH, QE および QL はそれぞれ低水比流量、生活系の排水量、事業所系の排水量および畜産系の排水量、ならびに A は3次メッシュの面積である。

このようにして求められた各区間での流下負荷量と低水流量とからBOD濃度が求められる。ここで求めたBOD濃度は低水流量に対応しているので、75%水質値に対応しているといえる。求めた濃度が $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 未満の場合は自然性負荷を考慮して $0.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ とした(建設省都市局下水道部監修, 1983)。しかし、低濃度における精度の高い水質予測をも目的とするならば、農業系をはじめとする面源負荷についてモデル化が必要であり、今後の課題である。

(4) システムの特色

本システムの特色は、①パーソナルコンピュータを中心にシステムが開発されるため、どこでも容易に、対話的に利用可能である。②水質予測結果や河川流域の環境情報等はカラーディスプレイ上で画像出力として表示されるため、見てわかりやすいものとなる。③3次メッシュの排出負荷量に対応させて河川水質が予測可能である。よって、詳細な河川水質環境管理計画の策定に有効である。④河川からの取水、河川への排水を考慮したモデルであるため、浄化用水の効果予測等にも利用可能である。

2.2.3 小矢部川への適用

本論文では、ケーススタディとして開発した富山県の小矢部川を対象にしたシステムによって検討を試みる。小矢部川は河川長69.9km、流域面積677km²であり、1440の3次メッシュ(1つの3次メッシュに複数の単位流域が含まれている場合はそれぞれ1つのメッシュとして数えた)、97の単位流域、500の河川区間に分割してシステムを適用した。河川区間として扱ったのは図2.2.5に示した流路である。対象年度は1989年(モデル同定用)ならびに1995と2000年(予測年度)とした。

(1)流域環境情報データベースの構築

流域環境情報データベースは、さらに、①基本データベース、②生活系発生源基数データベース、③事業所系発生源基数データベース、④畜産系発生源基数データベースに分けて構築した。

基本データベースは3次メッシュ内の個々の単位流域に関するデータベースであり、構成項目は3次メッシュコード、単位流域コード、流域面積、流出先の区間コードおよび流出距離である。

生活系発生源基数データベースは処理形態別の人口に関するデータベースであり、構成項目は3次メッシュコード、単位流域コード、総人口、下水道利用人口、501人槽以上合併浄化槽利用人口、500人槽以下合併浄化槽利用人口、単独浄化槽利用人口、し尿汲み取り人口および自家処理人口である。総人口については、各市町村の町丁大字別の人口を3次メッシュ、単位流域ごとに配分した。下水道利用人口および501人槽以上合併浄化槽利用人口(住宅団地処理場、農村下水道)は、町丁大字ごとの整備計画より算定した。その他の処理形態別人口は管理計画ブロック内の市町村ごとの処理形態別人口比率で細分した。

事業所系発生源基数データベースは各事業所から排出される汚濁負荷量に関するデータベースであり、構成項目は事業所名、3次メッシュコード、単位流域コードならびに各年度の排水量と水質である。日平均排水量が50m³・d⁻¹以上の事業所については排水量および水質とも届出値であり、50 m³・d⁻¹未満の事業所については排水量は届出値、水質は流域下水道計画で用いられている業種別原単位の値(建設省都市局下水道部監修, 1983)である。なお、このデータベースには、下水処理場、501人槽以上合併浄化槽、し尿処理場およびと畜場のデータも含めた。

畜産系発生源基数データベースは各事業者が飼育している家畜数に関するデータベースであり、構成項目は事業者名、3次メッシュコード、単位流域コード、牛頭数、豚頭数である。

生活系および畜産系の汚濁負荷原単位は流域下水道計画で用いられている値(建設省都市局下水道部監修, 1983)を使用した。

(2)流量収支モデルでの配慮

原則として、各区間の流下流量は、上流からの流下流量、当該区間の流域からの流入流量(自然流量と生活系、事業所系、畜産系排水量)ならびに導水による排水量および取水量を考慮して算出した。ここで、自然流量は実測の自然比流量に流域面積を乗じて求めたが、実測自然比流量は実測河川流量ならびに取水量と排水量を考慮して算出した。しかし、農業用水は正確なデータが得られないので除外して算出したため、他水系から農業用水を導水しているところでは自然比流量が大きな値となった。小矢部川本川の右岸から流入する支川の多くは、庄川から導水した農業用水が支川上流部に接続されているため自然比流量が大きくなり、上記の原則で流下流量を算出すると支川末端部では実測流量に近い値が得られたが、支川上流部では流量が小さな値となり濃度が高くなった。そこで、他水系から農業用水を導水している支川では、農業用水を導水していない流域での値を参考にして自然比流量が0.05m³・s⁻¹・km⁻²以上の場合、

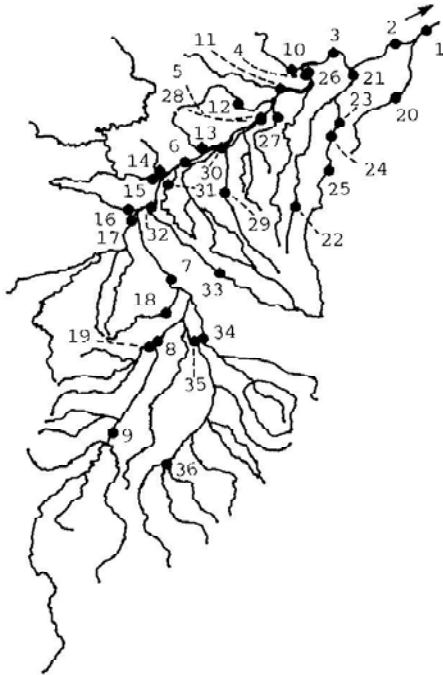


図2.2.5 調査地点.

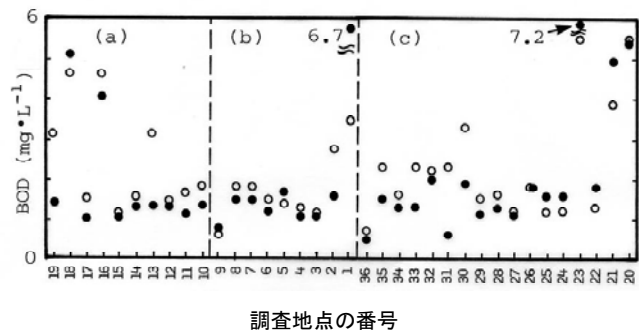


図2.2.6 水質の計算値と実測値. (a)左岸側支川. (b)小矢部川本川. (c)右岸側支川. ○:計算値, ●:実測値.

超過分を農業用水として支川上流端に流入させることとした.

(3)河川水質予測モデルの同定と現況水質解析

本システムでは河川を1kmごとに分割した各区分に対して水質が予測できる. したがって, 水系全体にわたって予測が妥当かどうかできるだけ多くの地点の実測データを用いて評価する必要がある. ここでは下記の36地点の実測データを用いてモデルの同定を行ない, 定数値を決定するとともに, 現況水質のシミュレーション結果について解析を加えた.

- ①富山県と高岡市による調査(富山県企画県民部公害対策課, 1990;高岡市, 1990). 15地点, 1989年12回の測定値の 75%値.
- ②富山県による調査(富山県企画県民部公害対策課, 1990). 5地点, 1989年4回の測定値の平均値.
- ③著者らによる追加調査, 16地点, 1992年4回の測定値の平均値.

図2.2.5に調査地点を示す. なお, 著者らによる調査データは1992年時点のものであるが, ここ数年の水質変化が大きいこと, 1989年と1992年の降水量がほぼ等しいこと, 一部を除き排出負荷量の増減は大きくないと考えられることにより同定用のデータとして使用した. また, いずれのデータも季節を考慮して採られたデータであり, 大出水のような異常時は避けて測定されているので, 一定程度データの代表性を持っていると考えられる.

定数値の決定は, 実測値あるいは文献値を参考に定数値を変化させてシミュレーションを実施し, 次式の平均自乗誤差が最小値に, あるいは最小値に近くなるように行なった.

$$\sigma = (\sum_i E_i^2 / n)^{1/2} \quad (2.8)$$

$$E_i = C_{o,i} - C_{c,i} \quad (2.9)$$

ここで, σ は平均自乗誤差 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), E_i は i 地点の誤差 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $C_{o,i}$ は i 地点のBOD実測値 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), $C_{c,i}$ は i 地点のBOD計算値 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), n は地点数, i は地点番号である. 流出率減少係数 k は関根ら(1986)の値を参考に $0.2 \sim 0.4 \text{ km}^{-1}$ の範囲でシミュレーションを実施し, σ が最小

表2.2.1 小矢部川水系全体での感度解析結果.

ケースNo.	1	2	3	4	5	6
変化させた定数の値	$k_r=0.24$ (km^{-1})	$k_r=0.36$ (km^{-1})	$k_p=1.76$ (d^{-1})	$k_p=2.64$ (d^{-1})	$\nu=0.36$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\nu=0.54$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
平均変化量 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0556	0.0518	0.0447	0.0404	0.0499	0.0369
平均変化率 (%)	2.50	2.32	2.25	2.01	2.48	1.86
最大変化量 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.6191	0.5517	0.2331	0.2132	0.2648	0.1924
最大変化率 (%)	9.58	8.02	12.64	9.99	12.17	10.31

表2.2.2 小矢部川本川での感度解析結果.

ケースNo.	7	8	9	10	11	12
変化させた定数の値	$k_r=0.24$ (km^{-1})	$k_r=0.36$ (km^{-1})	$k_p=1.76$ (d^{-1})	$k_p=2.64$ (d^{-1})	$\nu=0.36$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$\nu=0.54$ ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
平均変化量 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0387	0.0360	0.1002	0.0832	0.1018	0.0821
平均変化率 (%)	2.30	2.13	6.27	5.19	6.35	5.14
最大変化量 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.1174	0.1106	0.2301	0.1911	0.2340	0.1885
最大変化率 (%)	3.87	3.64	12.64	9.99	12.17	10.31

となる $k_r=0.3(\text{km}^{-1})$ とした. 減少速度定数 k_p については $2.0\sim 2.6\text{d}^{-1}$ の範囲でシミュレーションを実施しところ, $k_p=2.2\sim 2.4(\text{d}^{-1})$ のとき σ が最小となったが, 津野(1990)がまとめた値 $0.2\sim 2.0\text{d}^{-1}$ を参考に $k_p=2.2(\text{d}^{-1})$ とした. 流速 ν は小矢部川本川での実測値を参考に $0.3\sim 0.5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲でシミュレーションを実施し, σ が最小となる $\nu=0.45(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ とした. なお, これらの定数値は流出過程や流下過程の種々の条件で変化するものであるが, 既存の研究でこの点について十分解明されておらずモデル化できないため, ここでは一定値として扱った.

図2.2.6は上記のとおり決定した定数値を用いたシミュレーションにおける計算値と実測値を比較したものである. 誤差の絶対値 $|E_i|$ で評価すると, $|E_i| \leq 0.5$ なのは25地点, $0.5 < |E_i| \leq 1.0$ は3地点, $1.0 < |E_i| \leq 2.0$ は7地点, $2.0 < |E_i|$ は1地点であり, 多くの地点で妥当な結果が得られた. 誤差が大きい($1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ を超える)地点は次のとおりである.

- ①河口の感潮部(St.1).
- ②流速が小さく藻類が繁茂し, 沈殿, トラップなどの効果が大きいと考えられる地点(St.30,31).
- ③単位流域の分割が妥当でないと考えられる地点(St.21, 23). 単位流域の分割は国土数値情報を参考に決定したが, 平地部では農業用水が複雑に流れていることや市街地の生活排水の流出先が不明であることなどにより単位流域界の特定が困難な場合が多い.
- ④原単位または排出負荷量の推定に問題があると考えられる地点(St.13, 19).
- ⑤原因不明(St.2).

(4)パラメータの感度解析

定数値を標準の値から ± 2 割変化させたときの水質への影響を解析した. 評価に用いた感度の指標は平均変化量, 平均変化率, 最大変化量および最大変化率であり, 次式のとおりである.

$$V_m = \sum_j |C_{s,j} - C_{c,j}| / N \quad (2.10)$$

表2.2.3 河川水質予測コンピュータシステムの機能.

流域環境情報データベースの処理	データの検索, 集計, 加工, 更新など データの転送 メッシュ別データの表示
流量の計算, 表示	流量の計算 水系の流量分布図 流量の縦断変化図
水質の計算, 表示	水質の計算 水系の水質分布図 水系の環境基準類型指定図 水質の縦断変化図 水質の再計算 将来水質予測 予測精度の計算 感度解析 プリンタ, ファイル出力

$$VR_m = \sum_j (| C_{s,j} - C_{c,j} | / C_{s,j}) / N \quad (2.11)$$

$$V_{\max} = \max_j | C_{s,j} - C_{c,j} | \quad (2.12)$$

$$VR_{\max} = \max_j (| C_{s,j} - C_{c,j} | / C_{s,j}) \quad (2.13)$$

ここで, V_m は平均変化量, VR_m は平均変化率, V_{\max} は最大変化量, VR_{\max} は最大変化率, $C_{s,j}$ は標準シミュレーション ($k_r=0.3$, $k_p=2.2$, $v=0.45$ のとき)における区間 j のBOD値, $C_{c,j}$ は定数値を変化させたときの区間 j のBOD値である. N は感度の計算に用いた区間数で, V_m および VR_m では $C_{s,j} > 0.5$ である区間を計算に用いた. これは変化の少ない区間の影響を除くためである. V_{\max} および VR_{\max} ではすべての区間に対して計算した. 定義から明らかなように, 平均変化量, 最大変化量は変化の度合を絶対量で示したものであり, 平均変化率, 最大変化率はそれらを相対値(標準シミュレーションの濃度に対して何%変化したか)で示したものである.

表2.2.1に小矢部川水系全体に対する解析結果を, 表2.2.2に小矢部川本川のみに対する解析結果を示す. また, 表には示さなかったが単位流路ごとにも感度を計算した. 表2.2.1から水系全体で計算した平均変化量, 平均変化率および最大変化量では k_r の影響が k_p および v よりも大きいことがわかる. これは, k_r では排出負荷量が少ない山間部を除きいずれの支川でも一定の影響が見られ, とくに排出負荷量が多くて流出距離の大きいところでは影響が大きいためである. 一方, 最大変化率では逆に k_p および v の影響が k_r よりも大きいことがわかる. これは表2.2.2に示されているように本川での結果の反映である. すなわち, k_p および v では流下距離の大きい本川や一部の支川で影響が大きい, とくに, 本川の場合流量が多いため濃度レベルが低く, 最大変化率では他の支川に比べ大きな影響が現われることになる. 環境管理計画の策定上とくに重要な本川で, 相対的な変化の度合を示す最大変化率に対し k_p および v の影響が大きいことは留意すべきである.

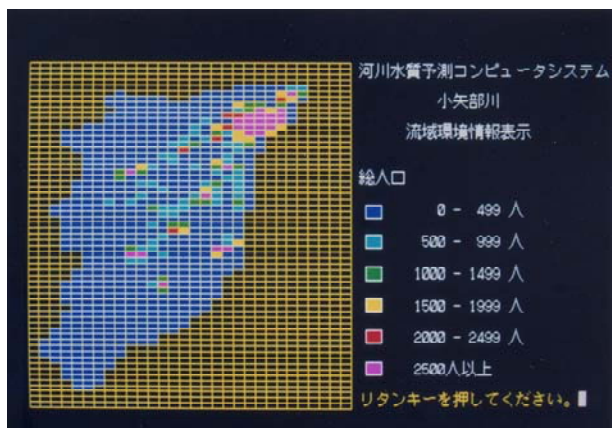


図2.2.7 メッシュデータの画像表示.

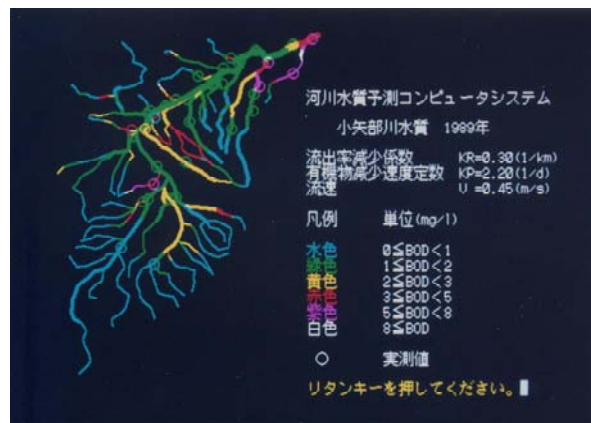


図2.2.8 小矢部川水系における水質分布.

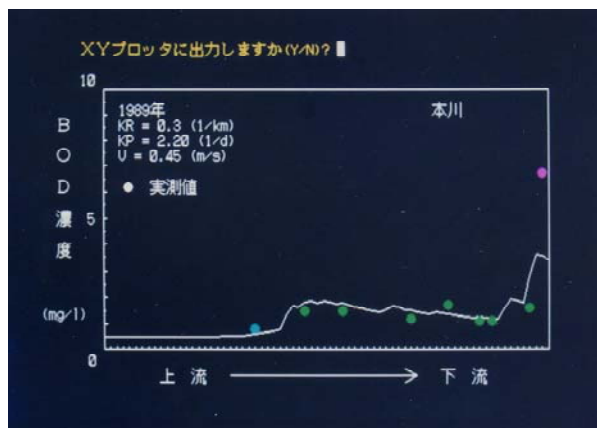


図2.2.9 水質の縦断変化.

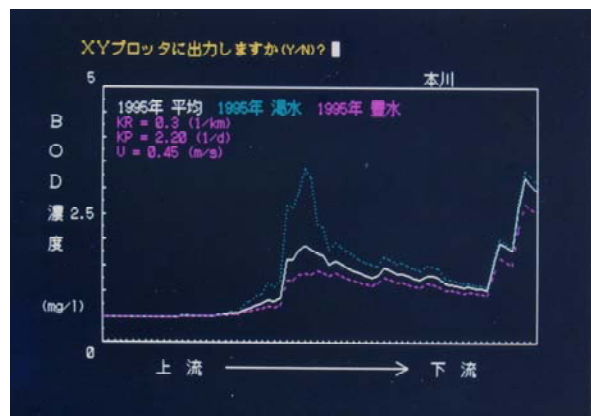


図2.2.10 1995年における水質予測.

2.2.4 河川水質予測コンピュータシステムの機能

表2.2.3に本システムの機能一覧を示す. これらの機能を利用することにより, 河川水質環境管理計画の策定において本システムを有効に活用することができる. また, 本システムでは大型汎用コンピュータのデータベース管理システムSTRACTを利用しているほかは, パーソナルコンピュータのQuickBASIC言語を使用して各機能を実現している. したがって, 機能の拡張, 変更は容易である. 各機能については以下で述べる.

(1)流域環境情報データベースの処理

本システムで使用する流域環境情報は大型汎用コンピュータ上のデータベースとして構築されているので, 大型汎用コンピュータの既存のデータベース管理システムによりデータの検索, 集計, 加工, 更新等基本的な処理が可能である. 河川水質予測モデル, 流域環境情報表示システムで使用するおもなデータファイルはこうにして処理されたデータをパーソナルコンピュータに転送したものである. 流域環境情報表示システムでは3次メッシュごとの総人口, 処理形態別人口, 事業所からの排水量・排出負荷量, 牛および豚の飼育頭数など基本的なデータをディスプレイ上に画像情報として表示させることができる. 1例を図2.2.7に示す.

(2)流量の計算, 表示

流量収支モデルに基づき低水流量が計算される. 計算された流量は水系全体での流量分布図および本川あるいは支川ごとの縦断変化図として, ディスプレーおよびXYプロットに出力可能

表2.2.4 小矢部川流域の総排出負荷量. ($\times 10^3 \text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$)

年	1989	1995	2000
生活系排出負荷量	10.1	8.01	7.56
事業所系排出負荷量	16.5	14.7	15.6
畜産系排出負荷量	0.788	0.788	0.788
計	27.4	23.5	23.9

である。水系の流量分布図では各区間の流量が大小に応じて太さを変えて表示される。

(3)水質の計算, 表示

本システムの中心を担う機能である。計算された水質は水系全体での水質分布図(図2.2.8参照)、本川あるいは支川ごとの縦断変化図(図2.2.9参照)として、ディスプレイおよびXYプロッタに出力可能である。図2.2.8で示すとおり、水系の水質分布図では各区間の水質が6段階に色別に分けて表示される。参考のため環境基準類型指定図が同様の様式で表示可能である。また、対話的にパラメータ値を変更して水質の再計算を行なう機能、予測精度の計算機能、感度解析機能、水質計算値のプリンタならびにファイル出力機能、将来水質予測機能などがある。将来水質予測機能については次節で詳しく述べる。

(4)将来水質予測

対話的に排水量および排水水質データを追加して予測計算をする方法とまえもって予測年度における流域環境情報のデータファイルを作成してから予測計算をする方法の2種類の機能がある。前者は事業所系の排水に限定され、1事業所あるいは数事業所からの排出負荷の影響を予測評価するときには有効である。後者は流域の排出負荷構造が大幅に変化するときに対応している。

後者について小矢部川への適用例で検討を試みる。小矢部川では1995年と2000年のデータファイルが流域環境情報データベースから作成されている。各年度における排出負荷構造は富山県の資料を参考に以下のように考えた。

- ①総人口は1989年に等しいものとし、流域下水道と農村下水道の整備、その他の処理形態別の人口比率の変化が進む。
- ②事業所系負荷量は各事業所から届出された排水量、水質等の計画値により算出した。
- ③畜産系負荷量は1989年と等しくした。

表2.2.4にこのようにして算出した排出負荷量を示す。生活系排出負荷量は下水道、農村下水道の整備により着実に減少している。事業所系排出負荷量は1995年には減少するが、2000年には増加している。しかし、単位流域ごとに細かく見ると着実に増加していく地域もある。一方、低水流量については1975年～1984年の平均値、最小値(1977年、渇水年と表記)、最大値(1980年、豊水年と表記)を使用した。図2.2.10に予測結果の1例を示す。渇水年において中流部での濃度上昇が特徴的である。これは中流部付近での事業所系排出負荷量が増加するとともに農業用水の取水による河川流量の減少が原因であり、水質環境管理計画の策定においては負荷量だけではなく流量の取り扱いの重要性が指摘できる。

2.2.5 まとめ

河川および流域における詳細な環境情報を、河川水質環境管理計画に、有効かつ迅速に活

用可能とすることを目的として、パーソナルコンピュータを核にした水質予測コンピュータシステムを開発した。本システムではパーソナルコンピュータと大型汎用コンピュータがオンラインで結ばれている。大型汎用コンピュータ上には流域環境情報データベースが構築されており、パーソナルコンピュータ上では流域環境情報表示システムと河川水質予測モデルが作動する。本システムの特徴は、システムを中心となる河川水質予測モデルが河川流域における詳細な情報を取り扱うことが可能なようにメッシュ法に基づいている点、およびシステムがパーソナルコンピュータを核に構築されており、どこでも、容易に、対話的に河川水質を予測できる点にある。小矢部川にシステムを適用し、36地点の実測水質データを用いて河川水質予測モデルを同定したところ、多くの地点で妥当な結果が得られた。また、本論文では流域環境情報の処理機能、流量と水質の計算・表示に関する各種機能などシステムの機能について示した。これらの機能を利用することにより、河川水質環境管理計画の策定において本システムを有効に活用することができる。

今後の課題は以下のとおりである。

- ① 詳細なメッシュ別データの収集 — 本研究でも可能な限り詳細なデータを収集したが、まだ不十分なデータもある。行政レベルで本システムを本格的に運用することになれば、都道府県と市町村その他との連携により、より詳細なデータの収集が可能と考えられる。
- ② モデルの定数値の空間分布の導入。
- ③ 他の河川水系への適用。
- ④ 窒素、リンなど他の水質指標への適用。
- ⑤ 75%水質値の予測ではなく、降雨時を含めた水質の時間変化の予測が可能なモデルへの発展。
- ⑥ 予測水質と75%水質値の対応の検討。

2.3 流域特性を考慮した流送能力型汚濁流出モデルに関する研究

2.3.1 はじめに

2.3.1.1 汚濁流出モデルの比較

流送能力型モデルは流出する汚濁負荷量を降雨量や流量の関数として表現したものであり、代表例として $L=kQ^n$ 型モデルがある。このモデルは構造が簡単で、パラメータ数が少なく、その値は最小自乗法で容易に決定することができる。しかし、流量と負荷量の連続的な測定値が示す $L-Q$ 曲線のループ特性を考慮していないという欠点を有する(海老瀬, 1979)。流送能力・供給関数型モデルは、その欠点を改良するため負荷量ポテンシャル(堆積量) S を導入し、流域に堆積している汚濁物質の変化を考慮したものであり、流出機構をより現実に近い形で表現している。代表例として $L=aQ^bS^c$ 型モデル(a, b, c は定数)(山口ら, 1980)がある。しかし、負荷量ポテンシャルの物理的意味の曖昧さや観測の困難さ、ならびに初期設定値の妥当性が問題である。流出過程追跡型モデルは、原単位と流出過程を表現する流出率や掃流係数あるいは土地利用別タンクモデル等を用いて、流出機構をさらに忠実に表現したものである。代表例として関根ら(1986)および浮田ら(1989)のモデルがある。このモデルでは流域の環境管理施策と対応させて流出負荷量の予測が可能であるが、未知パラメータの決定が困難である(河原ら, 1986)。

以下では、 $L=kQ^n$ 型モデルと $L=aQ^bS^c$ 型モデルの推定精度を流量と負荷量に関する実測デー

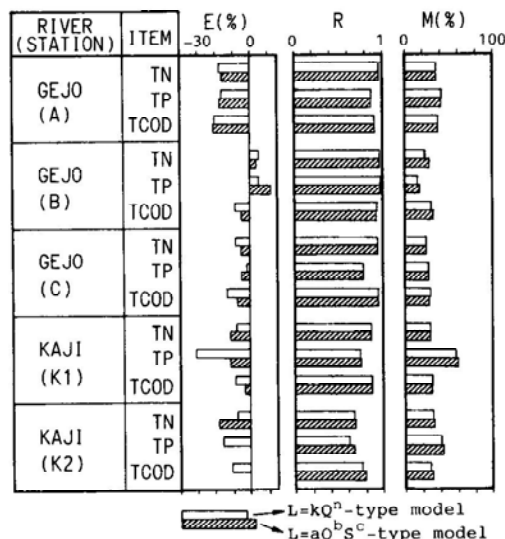


図2.3.1 $L=kQ^n$ 型モデルと $L=aQ^bS^c$ 型モデルの比較.

タを使って比較してみる. 図2.3.1は両モデルの推定精度を示したものである. ここに, R は実測負荷量と推定負荷量の相関係数, E は計算期間内の総負荷量の相対誤差 ($E = \{ \sum L_e(i) - \sum L_o(i) \} / \sum L_o(i)$, 添字 e は推定値, o は実測値であることを, また, i は i 番目の計算ステップであることを示す), M は山口ら(1980)の定義した計算期間内の総負荷量に着目した平均誤差率 ($M = \sum W(i) \cdot |L_e(i) - L_o(i)| / L_o(i)$, $W(i) = L_o(i) / \sum L_o(i)$)である. 使用したデータは下条川と鍛冶川5地点の実測データであり, 2.3.2節で詳細を示す. $L=kQ^n$ 型モデルの定数 k , n 値については最小自乗法により決定した. 一方, $L=aQ^bS^c$ 型モデルは, S が, 初期堆積量 S_0 と負荷量の供給関数 S_{in} (ここでは一定とする)とにより, $S = S_0 + \int \{S_{in} - L(t)\} dt$ で表されるので, 5つの定数値(a , b , c , S_0 , S_{in})を決定する必要がある. S_0 , S_{in} は山口ら(1980)が示した, $S_{in} = (\text{日流出負荷量の平均値})$, $S_0 = 20 \times S_{in}$ で求め, a , b , c は最小自乗法で決定した.

図から, ①平均誤差率と相関係数は両モデル間でほとんど差がないこと, ② $L=aQ^bS^c$ 型モデルの相対誤差が $L=kQ^n$ 型モデルと比べて必ずしも小さくないことがわかる. これは山口ら(1980)の計算結果でも見られるところであり, 次のように考えることができる. つまり, $L-Q$ 曲線のループ特性は単一出水に対してとくに認められるものであり, 本研究のように長期間の水質変動を扱う場合は, 図2.3.2に示すように, 各出水のループがグラフ上で散らばるため, 全体としてはループ特性が不明瞭になり, $L-Q$ 間の相関が高くなる. したがって, $L=kQ^n$ 型モデルと $L=aQ^bS^c$ 型モデルの推定精度の差があまり認められなくなるものと考えることができる.

2.3.1.2 本研究の基本的立場

(1) $L=kQ^n$ 型モデルに着目する理由

第1に, モデルの構造が簡単で, パラメータ数が少なく, 実用的であることである. とくに, 本研究では閉鎖性水域の水質変動を数理モデルにより解析する場合の流入負荷量推定を念頭においているので, 簡単で実用的なモデルを指向している. 第2に, $L-Q$ 曲線のループ特性に未配慮という欠点があるにもかかわらず, 前節で示したように, その点を改良した $L=aQ^bS^c$ 型モデルと推定精度にあまり差がないことである. 以上のように, 推定精度が同程度であれば簡単で, 実用的なモデルを使うのが本研究の立場である.

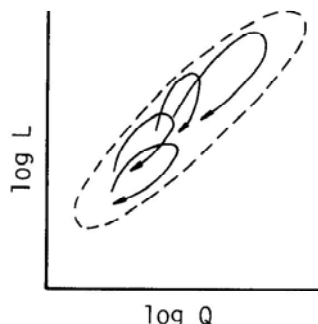


図2.3.2 $L-Q$ 曲線のループ特性.

表2.3.1 解析対象河川の調査期間、調査頻度、データ数、 $L=kQ^n$ 型モデルの解析結果。

河川名 (地点名)	調査期間	調査頻度 (d^{-1})	データ数	TN			TP			TCOD _{Cr}		
				k	n	R	k	n	R	k	n	R
下条川(A)	1980. 8. 1~1981. 7. 31	1/2	180	0.00807	0.936	0.916	0.000631	0.832	0.859	0.111	0.942	0.913
下条川(B)	1980. 6. 18~1980. 9. 2	1/2	39	0.00981	0.937	0.929	0.000603	1.05	0.948	0.0845	1.05	0.844
下条川(C)	1980. 8. 1~1981. 7. 31	1/2	180	0.0127	0.962	0.917	0.00148	0.831	0.874	0.0871	1.12	0.914
鍛冶川(K1)	1986. 10. 28~1987. 10. 27	1/7	53	0.0208	0.836	0.810	0.000370	1.22	0.716	0.0759	1.21	0.899
鍛冶川(K2)	1986. 10. 28~1987. 10. 27	1/7	53	0.0289	0.715	0.691	0.00122	0.844	0.644	0.0891	1.09	0.831
揖保川	1979. 8. 6~1980. 9. 30	1/1	422	0.0367	0.504	0.71	0.00107	0.851	0.81	0.172	0.680	0.80
加古川	1979. 8. 27~1980. 9. 30	1/1	401	0.0147	0.959	0.97	0.00133	1.019	0.88	0.105	1.029	0.95
厚東川	1979. 6. ~1981. 6	1/1	675	0.00571	1.07	0.93	0.000225	1.24	0.93	0.0576	1.08	0.97
境川	1981. 6. 3~1982. 5. 26	1/7	52	0.0399	0.929	0.911	0.00614	0.896	0.821	0.239	0.883	0.670
桜川	1981. 6. 3~1982. 5. 26	1/7	52	0.0286	1.12	0.911	0.00109	1.15	0.899	0.0992	0.951	0.906
備前川	1981. 6. 3~1982. 5. 26	1/7	52	0.0529	1.03	0.806	0.0121	0.794	0.821	0.404	0.881	0.735
花室川	1981. 6. 3~1982. 5. 26	1/7	52	0.0722	0.567	0.627	0.00336	0.765	0.696	0.108	1.28	0.855
清明川	1981. 6. 3~1982. 5. 26	1/7	52	0.0322	1.12	0.859	0.00312	0.890	0.814	0.167	1.05	0.768
小野川	1981. 6. 3~1982. 5. 26	1/7	52	0.0318	1.52	0.833	0.00108	0.870	0.660	0.109	0.934	0.731
真野川	1978. 8. 1~1979. 7. 31	1/1	365	0.00434	1.29	0.976	0.000563	1.08	0.936	—	—	—
三田川	1978. 8. 1~1979. 7. 31	1/1	365	0.0212	1.08	0.937	0.00490	0.836	0.857	—	—	—
野洲川	1978. 8. 1~1979. 7. 31	1/1	365	0.0120	1.03	0.983	0.00111	1.03	0.966	—	—	—

(注)*は1日2回採水し等量混合したサンプルについて分析している。 L は比負荷量($g \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$)、 Q は比流量($10^{-2} m^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$)、 k , n は定数、 R は相関係数である。

(2) k , n 値の物理的解釈

k , n 値は流量、負荷量に関する実測データを統計処理して求められる。すなわち、 k 値は $x=\log Q$, $y=\log L$ としたときの回帰直線の y 切片である。よって、 $Q=1$ が Q の実測データの範囲とかけ離れているときは、回帰直線の傾き(n 値)の誤差の影響により k 値の誤差が大きくなる可能性がある。本研究では、解析対象河川の平均比流量が $10^{-2} \sim 10^{-1} m^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$ のオーダーであるので、 Q の単位として $10^{-2} m^3 \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$ を使用した。したがって、 k 値は平均比流量の下限值に対応する負荷量あるいは濃度であり、流域の地形的特性、水文特性や社会的特性を反映しているものと考えられる。一方、 n 値は回帰直線の傾きであるので、負荷量あるいは濃度の流量依存性を示している。すなわち、 $n > 1$ のときは流量が大きくなると濃度も大きくなる汚濁型であり、 $n < 1$ のときは流量が大きくなると濃度が小さくなる希釈型である。 $n \approx 1$ のときは流量の大小にかかわらず濃度が一定となる中間型である(山口ら, 1980)。このいずれの型をとるかは各水質の流域での蓄積特性、土壌中における反応性や保持特性などにより決まるものと考えられ、 n 値についても流域の諸特性が反映されているものと考えられる。また、 k , n 値は前述したように回帰分析(最小自乗法)で求められるので、互いに連動して値が決まるものと考えられる。

2.3.2 k , n 値と流域特性との関連解析

2.3.2.1 解析方法と使用したデータ

この節では、 k , n 値と種々の流域特性との関連解析を行ない、さらにその結果から、流域特性により k , n 値を推定するための回帰モデルを検討する。関連解析は2とおりの方法で行なう。すなわち、① k , n 値と種々の流域特性を変数として、変数間の単純相関分析を行なう、および② k , n 値を目的変数、種々の流域特性を説明変数として、重回帰分析を行なう。なお、重回帰分析については奥野ら(1971)の「多変量解析法」を参考にした。

解析に使用したデータは14河川17地点に関するものであり、詳細は以下のとおりである。

- A. 筆者らにより調査を実施した富山県の下条川3地点、鍛冶川2地点。
- B. 浮田・中西(1985)による兵庫県の揖保川、加古川、山口県の厚東川。
- C. 海老瀬(1984, 1988)による霞ヶ浦流入6河川。境川、桜川、備前川、花室川、清明川、小

表2.3.2 地形的特性および水文の特性.

河川名 (地点名)	流域面積 (km ²)	平均河川勾配 (‰)	平均比流量 (10 ⁻² m ³ ・s ⁻¹ ・km ⁻²)
下条川 (A)	26.6	16.7	9.44
下条川 (B)	31.6	12.9	9.77
下条川 (C)	35.3	11.0	11.3
鍛冶川 (K1)	9.854	22.8	5.47
鍛冶川 (K2)	12.040	18.9	6.24
揖保川	809	17.6	4.92
加古川	1639	10.8	3.38
厚東川	324	16.1	5.125
境川	17.6	3.12	1.36
桜川	330.0	10.5	0.973
備前川	6.5	3.82	1.32
花室川	34.4	2.00	2.30
清明川	24.5	2.56	1.47
小野川	120.6	1.07	1.04
真野川	17.02	82.1	4.65*
三田川	3.59	91.6	4.26*
野洲川	383.815	23.2	9.41*

*: 推定値.

表2.3.3 社会的特性.

河川名 (地点名)	人口密度 (capita・km ⁻²)	土地利用面積比率(%)			排出負荷量(kg・d ⁻¹ ・km ⁻²)		
		森林	農地	市街地その他	TN	TP	TCOD _{Cr}
下条川 (A)	75.9	66.8	17.9	15.3	3.42	0.100	20.9
下条川 (B)	430.6	57.4	21.3	21.3	5.11	0.268	28.0
下条川 (C)	632.2	51.4	23.9	24.7	6.29	0.491	45.6
鍛冶川 (K1)	207.1	32.6	42.8	24.6	7.53	0.228	33.0
鍛冶川 (K2)	263.7	28.5	47.2	24.3	7.93	0.265	36.7
揖保川	143.1	88	8	4	9.60	0.511	62.9
加古川	247.3	71	16	13	5.61	0.649	37.5
厚東川	59.3	79	13	8	2.96	0.175	17.6
境川	902	21	46	33	17.2	1.03	85.4
桜川	281	37	48	15	10.7	0.339	42.9
備前川	1939	20	31	49	17.9	1.65	144
花室川	1068	20	41	39	18.9	1.14	82.6
清明川	541	29	54	17	13.1	0.447	49.9
小野川	554	29	52	19	14.6	0.556	59.6
真野川	141.8	79.8	17.9	2.3	3.45	0.343	16.0
三田川	1242.3	78.3	6.1	15.6	8.77	1.25	66.5
野洲川	250.2	62.4	28.2	9.5	6.01	0.438	45.7

野川.

D. 國松ら(今地ら, 1983; 北川ら, 1983; 國松, 1986)による琵琶湖周辺3河川. 真野川, 三田川, 野洲川.

k , n 値の算出にあたっては, 2.3.1.2節で述べたように, Q の単位のとり方に留意した. また, L の単位は $g \cdot s^{-1} \cdot km^{-2}$ とした. なお, 解析した水質項目は総窒素(TN), 総リン(TP)および総COD_{Cr}(TCOD_{Cr})であり, COD_{Cr}のデータがない場合は河川水および降水の調査結果から $COD_{Cr} = 2.45 \times COD_{Mn}$ として換算した. ここで, 添字CrおよびMnはそれぞれ二クロム酸カリウムおよび過マンガン酸カリウムによるCODであることを示す.

各河川の流域特性としては, 流域面積($AREA$)と平均河川勾配(SLP)を地形的特性として, 平均比流量(QS)を水文の特性として, さらに, 人口密度($PPLD$), 各種土地利用面積比率(森林, 農地, 市街地その他に3分類, それぞれ FRS , AGR , OTH とする)および流域全体から排出されるTN, TP, TCOD_{Cr}負荷量(それぞれ $LOADN$, $LOADP$, $LOADC$ とする. 一括して示すときは $LOADX$ とする.)を社会的特性としてとりあげた.

表2.3.4 相関行列.

k_{TP}	0.594														
k_{TC}	0.535*	0.951*													
n_{TN}	-0.383														
n_{TP}		-0.490													
n_{TC}			-0.504*	-0.084*	0.216*										
AREA	-0.140	-0.221	-0.121*	-0.161	0.184	-0.265*									
SLP	-0.402	-0.086	-0.466*	0.213	0.121	0.058*	-0.141								
QS	-0.615	-0.453	-0.446*	-0.218	0.063	0.202*	-0.096	0.137							
PPLD	0.645	0.925	0.816*	0.017	-0.565	-0.029*	-0.318	-0.024	-0.389						
FRS	-0.665	-0.445	-0.367*	0.002	0.273	-0.322*	0.430	0.572	0.441	-0.475					
AGR	0.464	0.112	0.081*	0.161	-0.063	0.270*	-0.355	-0.526	-0.462	0.117	-0.892				
OTH	0.703	0.734	0.608*	-0.216	-0.458	0.270*	-0.383	-0.439	-0.263	0.787	-0.802	0.446			
LOADN	0.929			-0.093			-0.226	-0.415	-0.705	0.722	-0.759	0.588	0.727		
LOADP		0.895			-0.555		-0.073	0.044	-0.488	0.940	-0.334	0.001	0.661	0.729	
LOADC			0.898*		-0.290*	-0.165*	-0.618*	-0.540*	0.930*	-0.541*	0.221*	0.762*	0.843*	0.911*	
	k_{TN}	k_{TP}	k_{TC}	n_{TN}	n_{TP}	n_{TC}	AREA	SLP	QS	PPLD	FRS	AGR	OTH	LOADN	LOADP

*: データ数 14
その他: データ数 17

以上 k , n 値および流域特性値については文献値を参考にするか各種資料を用いて筆者らが算出した. なお, 霞ヶ浦流入河川については, 茨城県の整備した「霞ヶ浦水質情報等データベース」も使用した. 表2.3.1～2.3.3に各地点毎の調査概要と k , n 値, 流域特性を示す.

2.3.2.2 解析結果および考察

(1)変数間の単純相関分析

k 値と他の変数との相関

表2.3.4に各変数間の相関係数を示す. k 値は排出負荷量と強い正の相関を示し, 人口密度, 市街地その他の面積比率とも正の相関を示している. このように k 値が汚濁の強度と関連した変数と正の相関を示すのは, 2.3.1.2節で触れたように, k 値が平均比流量の下限值に対応する濃度であるためと考えられる. 一方, k 値は森林面積比率, 平均比流量と負の相関を示しているが, これは, 森林面積比率が大きい場合汚濁の強度が小さいこと, 比流量が大きいと希釈の効果があることにより k 値が小さくなることを示している. また, k_{TN} , k_{TP} , k_{TC} 3変数間では正の相関があり, 水質項目間の類似性があることがわかる.

n 値と他の変数との相関

n 値と k 値との間に負の相関が見られるのが最も特徴的である. これは, 前述したように, k , n 値が回帰分析により連動して求められるためと考えられる. つまり, k 値は低流量(平均比流量の下限值)時の負荷量で決まるのに対し, n 値は回帰直線の傾きであるので, 高流量時と低流量時の負荷量の差で決まる. したがって, 流域における汚濁の強度が大きい場合, 低流量時では負荷量が大きくなり k 値が大きくなるのに対し, 高流量時では希釈効果や自然性の懸濁性物質の挙動の影響も強く受け, 負荷量の増大は低流量時ほどではないため, 回帰直線の傾き(n 値)が小さくなるものと考えられる. 以上の概念を図2.3.3に示す. n_{TN} , n_{TP} , n_{TC} 3変数間では相関は認められず, k 値とは違った特徴を示している. これは, 水質項目により水質構成(溶解性と懸濁性の割合)が異なることなどにより流量依存性が異なることによるものと考えられる.

流域特性間の相関

第1に, 流域面積と相関のある変数はないこと, 第2に, 人口密度, 市街地その他の面積比率ならびに排出負荷量の3変数相互の従属性が強いこと, 第3に, 森林面積比率は農地面積比率ならびに市街地その他の面積比率と負の強い相関を示すとともに, 排出負荷量とも負の相関を

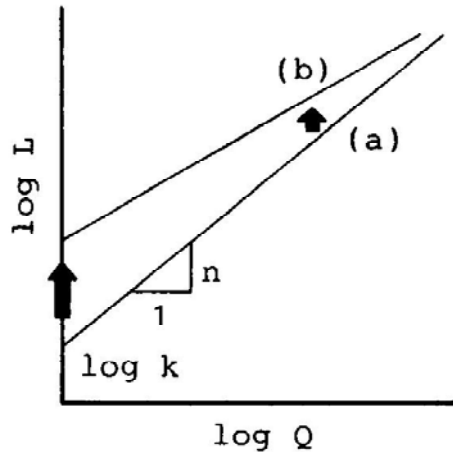


図2.3.3 回帰分析による k , n 値の決定.
(a)流域における汚濁強度が小さい場合.
(b)流域における汚濁強度が大きい場合.

表2.3.5 k 値に対する重回帰分析の結果.

Case No.	目的変数	標準偏回帰係数						F 値	有意水準	R^*	データ数
		AREA	SLP	QS	FRS	AGR	LOADX				
KTN1	k_{TN}	—	-0.020	—	—	—	0.920	43.978	0.000	0.918	17
KTN2	k_{TN}	—	—	0.080	—	—	0.985	45.070	0.000	0.920	17
KTN3	k_{TN}	—	—	—	0.095	—	1.001	45.315	0.000	0.920	17
KTN4	k_{TN}	—	—	—	—	-0.125	1.002	47.959	0.000	0.924	17
KTN5	k_{TN}	—	-0.005	0.078	—	—	0.982	27.905	0.000	0.914	17
KTN6	k_{TN}	—	-0.061	—	0.132	—	1.004	28.662	0.000	0.916	17
KTN7	k_{TN}	—	-0.073	—	—	-0.157	0.990	30.725	0.000	0.921	17
KTN8	k_{TN}	—	—	0.102	0.118	—	1.090	29.308	0.000	0.917	17
KTN9	k_{TN}	—	—	0.069	—	-0.120	1.048	30.327	0.000	0.920	17
KTN10	k_{TN}	—	—	—	-0.130	-0.214	0.956	30.236	0.000	0.920	17
KTN11 ^{*1}	k_{TN}	—	—	—	—	—	0.929	93.984	0.000	0.924	17
KTP11 ^{*1}	k_{TP}	—	—	—	—	—	0.895	60.249	0.000	0.887	17
KTC11 ^{*1}	k_{TC}	—	—	—	—	—	0.898	50.031	0.000	0.889	14

R^* : 自由度調整済み重相関係数. —: 未使用. *1: 変数減増法 (打ち切り基準, 5%または10%).

すことなどが特徴である。

(2) k 値に関する重回帰分析

表2.3.5に解析結果を示す。解析に使用した説明変数は流域面積、平均河川勾配、平均比流量、森林面積比率、農地面積比率および排出負荷量の6変数であり、人口密度と市街地その他の面積比率は排出負荷量と従属性が強いので説明変数から除外した。解析手法としては変数指定法と変数減増法を用いた。変数指定法では、①重回帰モデルの実用性を考えて説明変数の数は2または3とし、②環境管理施策との対応をつけるため排出負荷量は必ず説明変数に含めることとするとともに、③ k 値との相関が小さい流域面積は説明変数から除外した。

k_{TN} に関する解析結果について考察を試みる。Case KTN1～KTN10 は変数指定法による結果である。いずれのCaseも自由度調整済み重相関係数 R^* は大きいですが、説明変数が排出負荷量1変数のみの場合(変数減増法, Case KTN11)を改善しているとは言えず、排出負荷量の説明能力の大きいことがわかる。また、排出負荷量の偏回帰係数の符号はいずれのCaseでも正であり、排出負荷量が大きくなれば k_{TN} も大きくなることを示しており、前節の相関分析で得られた結果と一致する。 k_{TP} や k_{TC} の場合も k_{TN} と同様の結果が得られている(表2.3.5には変数減増法によるCaseの

表2.3.6 n 値に対する重回帰分析の結果.

Case No.	目的変数	標準偏回帰係数							F 値	有意水準	R^*	データ数
		k	AREA	SLP	QS	FRS	AGR	LOADX				
NTN1	n_{TN}	-0.354	—	0.070	—	—	—	—	1.241	0.319	0.171	17
NTN2	n_{TN}	-0.830	—	—	-0.728	—	—	—	6.366	0.011	0.634	17
NTN3	n_{TN}	-0.683	—	—	—	-0.453	—	—	2.469	0.121	0.394	17
NTN4	n_{TN}	-0.583	—	—	—	—	0.431	—	2.891	0.089	0.437	17
NTN5	n_{TN}	-2.150	—	—	—	—	—	1.903	12.711	0.001	0.771	17
NTN6	n_{TN}	-0.844	—	-0.026	-0.733	—	—	—	3.949	0.033	0.597	17
NTN7	n_{TN}	-0.672	—	0.294	—	-0.613	—	—	2.026	0.160	0.402	17
NTN8	n_{TN}	-0.523	—	0.297	—	—	0.559	—	2.366	0.118	0.452	17
NTN9	n_{TN}	-2.130	—	0.168	—	—	—	1.954	8.729	0.002	0.769	17
NTN10	n_{TN}	-1.091	—	—	-0.707	-0.411	—	—	5.753	0.010	0.686	17
NTN11	n_{TN}	-0.913	—	—	-0.647	—	0.286	—	5.011	0.016	0.655	17
NTN12	n_{TN}	-2.033	—	—	-0.402	—	—	1.511	11.379	0.001	0.813	17
NTN13	n_{TN}	-0.585	—	—	—	-0.008	0.426	—	1.790	0.199	0.359	17
NTN14	n_{TN}	-2.162	—	—	—	0.042	—	1.947	7.894	0.003	0.751	17
NTN15	n_{TN}	-2.111	—	—	—	—	0.065	1.829	7.957	0.003	0.752	17
NTN16 ^{*1}	n_{TN}	-2.150	—	—	—	—	—	1.903	12.711	0.001	0.771	17
NTN17 ^{*2}	n_{TN}	-2.033	—	—	-0.402	—	—	1.511	11.379	0.001	0.813	17
<hr/>												
NTP16 ^{*3}	n_{TP}	—	—	—	—	—	—	-0.555	6.682	0.021	0.512	17
<hr/>												
NTC16 ^{*3}	n_{TC}	-1.062	—	—	—	-1.789	-1.221	—	11.943	0.001	0.846	14

 R^* : 自由度調整済み重相関係数.

—: 未使用.

*1: 変数減増法 (打ち切り基準, 5%).

*2: 変数減増法 (打ち切り基準, 10%).

*3: 変数減増法 (打ち切り基準, 5%).

み示した).

以上から, k_{TN} , k_{TP} , k_{TC} を流域特性から推定するための回帰モデルとしてはいずれも排出負荷量1変数のみが説明変数であるモデルを採用することにする.

(3) n 値に関する重回帰分析

n 値に関する重回帰分析では k 値の場合に使用した説明変数に加え, k 値も説明変数とした. これは(1)で考察したように n 値と k 値が連動して決まることにより相関を示すからである. 解析手法はここでも変数指定法と変数減増法を用いた. 変数指定法では, ① k 値と同様の理由で流域面積は説明変数から除外するとともに, 説明変数の数は2または3とし, ② n 値と最も相関のある k 値は必ず説明変数に含めることにした.

表2.3.6に解析結果を示す. Case NTN16および17 は変数減増法による n_{TN} に関する解析結果であり, 打ち切り基準がそれぞれ F 分布の5%と10%の場合である. 5%の場合は説明変数として k_{TN} と排出負荷量が選択されており, 10%の場合はさらに平均比流量が取り込まれている. Case NTN1~15 は変数指定法による n_{TN} に関する解析結果である. 説明変数に k_{TN} と排出負荷量が含まれているCase で $R^* > 0.75$ と高い値になっている. k_{TN} の偏回帰係数の符号はいずれも負であり, k_{TN} が大きくなれば n_{TN} が小さくなることを示しており, 相関分析の場合と一致している. n_{TP} に関する重回帰分析では R^* の最も大きいのが変数減増法による場合(Case NTP16)であるが, $R^* = 0.512$ と辛うじて相関があると言える程度である. n_{TC} に関する重回帰分析では変数指定法によるCaseのうち k_{TC} と森林面積比率を説明変数として含むCaseで R^* が高くなっている. k_{TC} の偏回帰係数の符号は負であり, k_{TN} の場合と同様である. 変数減増法では変数指定法で最も R^* の高いCaseが選ばれている. このように n 値に関する重回帰分析では k 値あるいは k 値と相関の強い排出負荷量が説明変数として含まれている場合の R^* が高いことがわかる.

以上から, n 値を推定する回帰モデルとしていずれを採用するか検討する. n_{TN} ではCase NTN12(=NTN17)の R^* が他のCaseより少し大きい, 説明変数として含まれる平均比流量の実測データは入手が困難であるので採用しないことにし, 次に R^* の大きい Case NTN5(=NTN16)を採用する. n_{TP} では R^* の大きいCaseがないので, 第1近似として Case NTP16 を採用する. n_{TC} では R^* の最も高い Case NTC16 を採用する. 表2.3.7に採用した回帰モデルをまとめて示す.

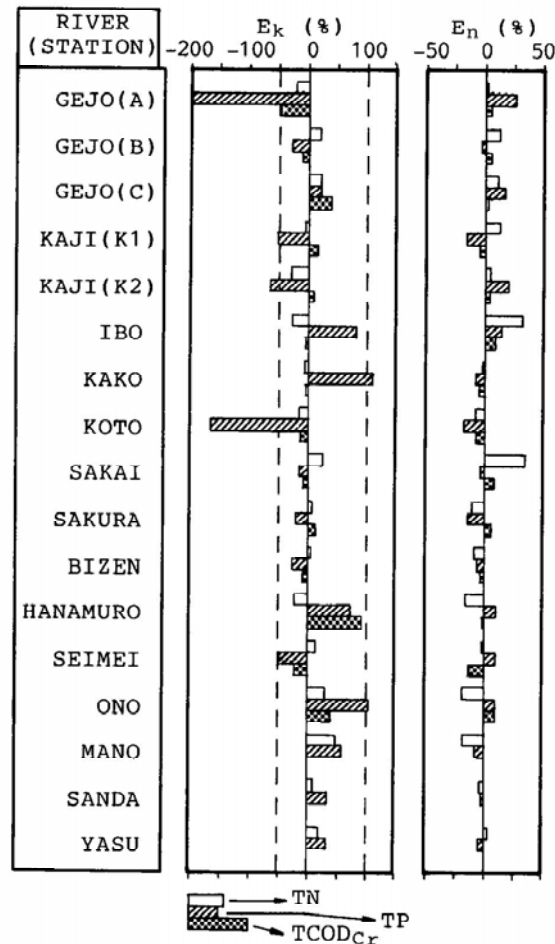


図2.3.4 推定 k , n 値の相対誤差.

E_k =推定 k 値の相対誤差.

E_n =推定 n 値の相対誤差.

2.3.3 k , n 値に関する回帰モデルの検証

この節では、前節で採用した k , n 値を推定するための回帰モデルの検証を行なうとともに、モデルの適用範囲についても検討する。検証は以下に示すように2通りの方法で行なう。1つは、前節で解析対象とした14河川17地点について、実測データから得られた k , n 値（以下、実測 k , n 値とする）と回帰モデルで推定した k , n 値（推定 k , n 値とする）を比較する方法である。もう1つは、詳細な実測データが利用できる下条川と鍛冶川の5地点について、実測 k , n 値と $L=kQ^n$ 型モデルを使って推定した負荷量（実測 k , n 値による負荷量とする）および推定 k , n 値と $L=kQ^n$ 型モデルを使って推定した負荷量（推定 k , n 値による負荷量とする）を比較する方法である。

2.3.3.1 実測 k , n 値と推定 k , n 値の比較

図2.3.4は推定 k , n 値の相対誤差 E_k , E_n を示したものである。ここで、 $E_k = (k_e - k_o) / k_o$, $E_n = (n_e - n_o) / n_o$ （添字 e は推定値であることを、添字 o は実測値であることを示す）である。 k 値について見ると、推定値は実測値のほぼ0.5～2倍（相対誤差では-50～100%）の範囲内に収まっているが、 k_{TP} では2地点でその範囲から大きくはずれている。しかも、そこでは $k_{TP} < 0$ となっているの

表2.3.7 採用した k , n 値に関する回帰モデルと適用範囲.

目的変数	回帰式	(R^2)	適用範囲
k_{TN}	$= -0.004666 + 0.003218 \cdot LOADN$	(0.924)	$2.12 \leq LOADN \leq 46.3$
k_{TP}	$= -0.001238 + 0.006218 \cdot LOADP$	(0.887)	$0.217 \leq LOADP \leq 4.09$
k_{TC}	$= 0.005958 + 0.002444 \cdot LOADC$	(0.889)	$9.35 \leq LOADC \leq 328$
n_{TN}	$= 0.8829 - 28.81 \cdot k_{TN} + 0.08836 \cdot LOADN$	(0.771)	$LOADN \leq 119$
n_{TP}	$= 1.066 - 0.1947 \cdot LOADP$	(0.512)	$LOADP \leq 2.91$
n_{TC}	$= 2.151 - 1.771 \cdot k_{TC} - 0.01148 \cdot FRS - 0.01151 \cdot AGR$	(0.846)	$(LOADC \leq 200)^{*1}$

単位: $LOADN$, $kg \cdot d^{-1} \cdot km^{-2}$; $LOADP$, $kg \cdot d^{-1} \cdot km^{-2}$; $LOADC$, $kg \cdot d^{-1} \cdot km^{-2}$; FRS , %; AGR , %.

*1 琵琶湖集水域の108河川の結果から決定した. R^2 : 自由度調整済み重相関係数.

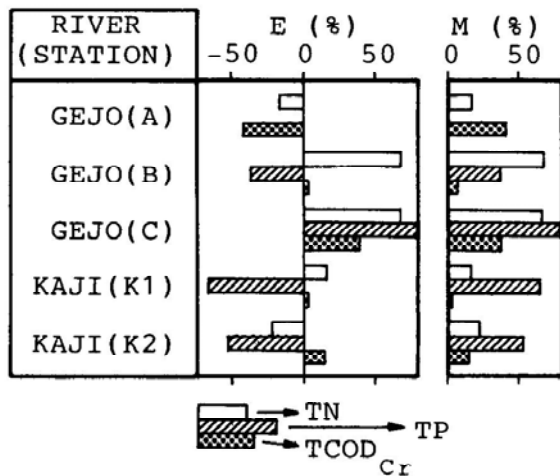


図2.3.5 推定 k , n 値による負荷量の誤差.
 E =総負荷量の相対誤差. M =平均誤差率.

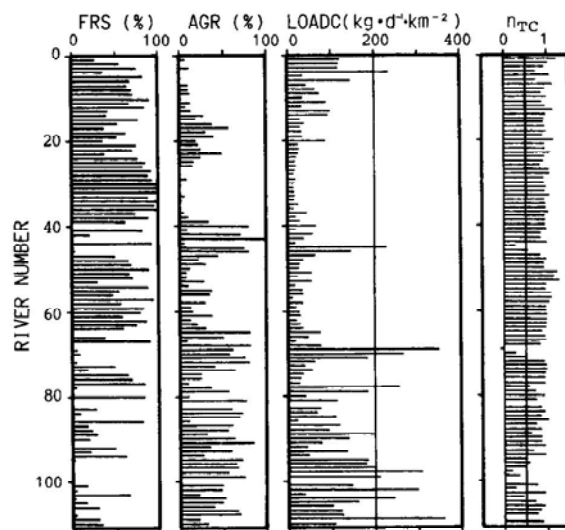


図2.3.6 琵琶湖集水域108河川による n_{TC} 値の推定.

で, モデルの適用範囲について2.3.3.3節で検討することにする.

一方, n 値では推定値が実測値の0.8~1.4倍の範囲に入っている. k 値と比較すると, 回帰モデルの R^2 は小さい(表2.3.7参照)が誤差が少ないことがわかる. これは k 値に比べて n 値の変動幅が小さいため大きな推定誤差が生じないからと考えられる.

2.3.3.2 負荷量の比較

ここでは, 推定 k , n 値による負荷量が, 実測 k , n 値による負荷量と比較して, どの程度誤差を持っているのか検討する.

図2.3.5は推定 k , n 値による負荷量の誤差を示したものである. 誤差の評価は2.3.1.1節と同様に計算期間内の総負荷量の相対誤差 E および総負荷量に着目した平均誤差率 M で行なった. 相対誤差については1地点のTPを除き推定 k , n 値による負荷量は実測 k , n 値による負荷量のほぼ0.5~2倍の範囲に入っていることがわかる. k , n 値自身の誤差(図2.3.4参照)と比較すると, 下条川B, C地点のTN, 下条川C地点と鍛冶川K1地点のTPのように k , n 値の相対誤差 E_k , E_n の符号が等しく, しかも, $|E_n| > 10\%$ のとき, 負荷量の誤差が大きくなっているのに注意を要する.

なお, 誤差の評価基準として推定値が実測値の0.5~2倍の範囲内かどうかという基準を用いたのは, 利用するデータが本モデルと類似している原単位法の場合でも推定精度がその程度で

ある(福島, 1989)からである.

2.3.3.3 k , n 値に関する回帰モデルの適用範囲

一般に, 統計モデルの適用範囲は統計解析で用いたデータの変動範囲とするのが基本である. しかし, ここでは以下に示すようにモデルで推定した k , n 値が不合理な値にならない範囲で外挿は許されるとして適用範囲を求める.

k 値に関する回帰モデルはいずれも説明変数が排出負荷量1変数であるので, モデルによる推定値が 実測最小値 $\times 0.5 \sim$ 実測最大値 $\times 2$ となる排出負荷量の範囲を求め, 適用範囲とした. n_{TN} 値に関する回帰モデルは説明変数が k_{TN} と $LOADN$ の2変数であるが, k_{TN} の回帰モデルを代入すれば説明変数は $LOADN$ の1変数となる. また, n_{TP} 値に関する回帰モデルも説明変数は $LOADP$ の1変数である. よって, n_{TN} , n_{TP} 値については, 実測値の変動範囲を参考にして推定値が $0.5 \sim 1.5$ となる排出負荷量の範囲を適用範囲とした. n_{TC} 値に関する回帰モデルは説明変数が3変数あり, 以上と同様の方法では適用範囲を決定することができないので, 琵琶湖集水域108河川への適用結果(図2.3.6参照)から判断した. すなわち, 説明変数の値が重回帰分析で用いたデータの変動範囲外であっても $n_{TC} < 0.5$ と不合理な値になる($n_{TC} > 1.3$ となる場合はない)のは FRS , AGR の値に関わらず $200 < LOADC$ の場合であるので, $LOADC < 200$ の場合は第1近似として適用可能とした. 以上のようにして求めた回帰モデルの適用範囲を前出の表2.3.7に示す.

2.3.4 まとめ

本2.3節では $L=kQ^n$ 型の流送能力型汚濁流出モデルに着目し, 種々の流域特性等を説明変数とする, k , n 値に関する回帰モデルを確立することを目的とした. そのため, k , n 値と種々の流域特性との関連解析を, 14河川17地点に関するデータを用いて行なった. k , n 値に関する重回帰分析により, ① k 値に関しては排出負荷量1変数のみが説明変数である回帰モデルでも相関係数が大きいこと, および② n 値に関しては k 値あるいは k 値と相関の強い排出負荷量が説明変数として含まれている回帰モデルで相関係数が大きいことがわかった. この結果から k , n 値を推定するための回帰モデルを表2.3.7に示されるとおりとし, 14河川17地点のデータを用いて検証した. それによると, ほとんどの地点で, 推定 k , n 値もそれを使って推定した負荷量も実測値の $0.5 \sim 2.0$ 倍の範囲に含まれた.

本研究で提示した汚濁流出モデルは, 流量推定のためのタンクモデルと組み合わせることにより, 次のような特徴を持つ.

- ①モデルの中心になっているのは $L=kQ^n$ 型モデルである. よって, パラメータ数が少なく, 実用的であり, 流量の変動に対応した負荷量の変動を予測することができる.
- ②モデルの適用に必要なデータは, 流量をタンクモデルにより推定するための降水量データと, k , n 値を回帰モデルで推定するための流域特性のデータである.
- ③よって, k , n 値を確定するための実測流量や負荷量のデータは不必要であり, これらのデータが利用できない河川にもモデルを適用できる.
- ④ k , n 値が流域特性から推定できるので, 環境管理施策と対応させて負荷量を予測できる.

2.4 結言

本章では生活環境汚染物質の河川流域における流出過程を取り扱った。2.2節では、BODを対象水質として、流域および河川における流出および流下の過程をメッシュ法に基づき表現した河川水質予測モデルが中心となったコンピュータシステムを開発した。2.3節では、窒素、リンおよびCODを対象水質とした $L=kQ^n$ 型の流送能力型汚濁流出モデルに着目し、 k 、 n 値を目的変数、種々の流域特性を説明変数とする回帰モデルを確立した。いずれも河川水質環境管理計画や閉鎖性水域の水質管理計画など行政機関等における利用を念頭においており、環境管理施策に対応して水質、負荷量が予測可能なように発生源等の流域特性を変数として組み込んだ。

2.2節で開発した水質予測コンピュータシステムにより、河川および流域における詳細な環境情報が、河川水質環境管理計画において、有効かつ迅速に活用可能になると考えられる。本システムではパーソナルコンピュータと大型汎用コンピュータがオンラインで結ばれている。大型汎用コンピュータ上には流域環境情報データベースが構築されており、パーソナルコンピュータ上では流域環境情報表示システムと河川水質予測モデルが作動する。本システムの特徴は、システムの中心となる河川水質予測モデルが河川流域における詳細な情報を取り扱うことが可能なようにメッシュ法に基づいている点、およびシステムがパーソナルコンピュータを核に構築されており、どこでも、容易に、対話的に河川水質を予測できる点にある。小矢部川にシステムを適用し、36地点の実測水質データを用いて河川水質予測モデルを同定したところ、多くの地点で妥当な結果が得られた。また、本論文では流域環境情報の処理機能、流量と水質の計算・表示に関する各種機能などシステムの機能について示した。これらの機能を利用することにより、河川水質環境管理計画の策定において本システムを有効に活用することができる。今後の課題として、①詳細なメッシュ別データの収集、②モデルの定数値の空間分布の導入、③他の河川水系への適用、④窒素、リンなど他の水質指標への適用、⑤75%水質値の予測ではなく、降雨時を含めた水質の時間変化の予測が可能なモデルへの発展、⑥予測水質と75%水質値の対応の検討が挙げられる。

一方、2.3節では、種々の流域特性等を説明変数とする、 k 、 n 値に関する回帰モデルを確立するため、 k 、 n 値と種々の流域特性との関連解析を、14河川17地点に関するデータを用いて行なった。 k 、 n 値に関する重回帰分析により、① k 値に関しては排出負荷量1変数のみが説明変数である回帰モデルでも相関係数が大きいこと、② n 値に関しては k 値あるいは k 値と相関の強い排出負荷量が説明変数として含まれている回帰モデルで相関係数が大きいことがわかった。この結果から k 、 n 値を推定するための回帰モデルを決定し、14河川17地点のデータを用いて検証した。それによると、ほとんどの地点で、推定 k 、 n 値もそれを使って推定した負荷量も実測値の0.5~2.0倍の範囲に含まれた。本研究で提示した $L=kQ^n$ 型汚濁流出モデルは、流量推定のためのタンクモデルと組み合わせることにより、次のような特徴を持つ。

- ①モデルの中心になっているのは $L=kQ^n$ 型モデルである。よって、パラメータ数が少なく、実用的であり、流量の変動に対応した負荷量の変動を予測することができる。
- ②モデルの適用に必要なデータは、流量をタンクモデルにより推定するための降水量データと、 k 、 n 値を回帰モデルで推定するための流域特性のデータである。
- ③よって、 k 、 n 値を確定するための実測流量や負荷量のデータは不必要であり、これらのデータが利用できない河川にもモデルを適用できる。

④ k , n 値が流域特性から推定できるので, 環境管理施策と対応させて負荷量を予測できる。

2.5 参考文献

- Beasley D.B., Huggins L.F. and Monke E.J.(1980)ANSWERS: A Model for Watershed Planning, *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, pp.938-944.
- Chen S.(1991)Water Pollution Simulation over a River Basin Using a Computer Graphic Model, *Water Science and Technology*, Vol.24, No.6, pp.101-108.
- Couillard D., Cluis D. and Morin G.(1988)An Extension of the Grid-based Hydrological Model CEQUEAU to Suspended Sediment Movement through Drainage Basins, *Water Research*, Vol.22, No.8, pp.991-999.
- Okada M., Chihara K., Kawashima H. and Suzuki M.(1991)Development of a Personal Computer-based System to Support Basin-wide Management of Water Quality in Lakes and Rivers, *Water Science and Technology*, Vol.24, No.6, pp.125-132.
- Recknagel F., Beuschold E. and Petersohn U.(1991)DELAQUA - a Prototype Expert System for Operational Control and Management of Lake Water Quality, *Water Science and Technology*, Vol.24, No.6, pp.283-290.
- 市川新・楠田哲也・山本唯夫(1986)TVゲーム:湖沼水質予測モデル, 第14回環境問題シンポジウム講演論文集, pp.31-39.
- 今地由美子・西浦泰久・北村源次郎・國松孝男(1983)河川の物質流出特性3, 日本陸水学会第48回大会講演要旨集, p.36.
- 浮田正夫・関根雅彦・中西弘(1989)汚濁負荷流達率を利用したポルートグラフシミュレーション, 「河川汚濁のモデル解析」(國松孝男, 村岡浩爾編著), pp.163-171, 技報堂出版.
- 浮田正夫・中西弘(1985)河川の汚濁負荷流達率に関する研究, 土木学会論文集, No.357/II-3, p.225-234.
- 海老瀬潜一(1984)霞ヶ浦流入河川調査の水質データ, 国立公害研究所研究報告, 第50号, pp.119-133.
- 海老瀬潜一(1988)無機イオンの流出負荷量原単位と流出特性, 衛生工学研究論文集, Vol.24, pp.261-271.
- 海老瀬潜一・宗宮功・平野良雄(1979)タンクモデルを用いた降雨時流出負荷量解析, 用水と廃水, Vol.21, pp.1422-1432.
- 奥川光治・宗宮功(1983)数理モデルによる富栄養化のシミュレーション解析, 土木学会論文報告集, No.337, pp.119-128.
- 奥野忠一・久米均・芳賀敏郎・吉澤正(1971)多変量解析法, 430pp., 日科技連.
- 河原長美・森田一也・五百木通隆(1986)旭川の水質および汚濁負荷量の特性に関する研究, 第14回環境問題シンポジウム講演論文集, pp.59-66.
- 北川博之・北村源次郎・國松孝男(1983)河川の物質流出特性4, 日本陸水学会第48回大会講演要旨集, p.37.
- 國松孝男(1986)河川による物質流送, 「プロジェクト研究記録集 No.85A2」(滋賀県琵琶湖研究

- 所編), pp.107-138.
- 建設省国土地理院地図管理部(1983)国土数値情報の概要, 147pp.
- 建設省都市局下水道部監修(1983)流域別下水道整備総合計画調査 指針と解説, 日本下水道協会, 177pp.
- 末石富太郎・住友恒・松尾直規(1973)メッシュ法による汚濁分析と水質物質の流出率に関する検討, 第9回衛生工学研究討論会講演論文集, pp.38-47.
- 関根雅彦・浮田正夫・山本修司・中西弘(1986)揖保川のポルートグラフシミュレーション, 衛生工学研究論文集, Vol.22, pp.103-109.
- 高岡市(1990)公害の現況と対策, 平成元年度.
- 津野洋(1990)河川における自然浄化機能, 自然の浄化機構(宗宮功編著), 技報堂出版, pp.85-100.
- 富山県企画県民部公害対策課(1990)水質汚濁の現況, 平成元年度.
- 福島武彦(1989)全国的にみた河川水質・汚濁負荷流出予測モデル, 「河川汚濁のモデル解析」(國松孝男, 村岡浩爾編著), pp.193-204, 技報堂出版.
- 福島武彦・原沢英夫・天野耕二・海老瀬潜一(1990)流域管理とその支援システム(第1報), 環境システム研究, Vol.18, pp.129-135.
- 松岡譲(1984)霞ヶ浦の富栄養化モデル, 国立公害研究所研究報告, 第54号, pp.53-242.
- 松本順一郎・市川新・大沼正郎・大内三久(1973)阿武隈川水系における負荷発生と汚染メカニズムの現象解析, 下水道協会誌, Vol.10, No.112, pp.2-13.
- 山口高志・吉川勝秀・輿石洋(1980)河川の水質・負荷量に関する水文学的研究, 土木学会論文報告集, No.293, pp.49-63.
- 和田安彦・三浦浩之(1991)都市化した中小河川の水質に及ぼす下水道等整備効果のモデル解析, 土木学会論文集, No.429/II-15, pp.97-105.

第3章 生活環境汚染物質の湖沼における挙動と 水質管理に関する研究

3.1 緒言

本章では、生活環境汚染物質の湖沼における挙動を表現する水質予測モデルに関する研究をとりまとめた。富栄養化現象に関連して湖沼の水質予測を取り扱う数理モデルには、大きく分けると、年平均値により概略的な状況を把握するスタティックなモデルと水利用の立場から水質の季節変動や分布状況等を考慮するダイナミックなモデルとがある。前者の例としてOECDの総合解析プロジェクトの統計モデルがあり、そのプロジェクトの一環をなす「浅水湖および貯水池」プロジェクトの報告書が1979年に出されている（環境庁水質保全局水質管理課，1980）。そこでの議論は年平均値という形で進められており、時間的な変動や空間的な要因が考慮されていないことも指摘されている（公害対策技術同友会，1980）。本研究で構築した数理モデルはDiToroら（1971）の提示したダイナミックなモデルで数理生態系モデルを骨組みとしたモデルであり、栄養塩を摂取して光合成により増殖する植物プランクトンを中心としている。また、富栄養化現象がプランクトンの増殖という有機汚濁の原因でもあることからCODも対象水質としていること、さらには湖沼の水質が流入負荷量の変動に大きく影響されることを考慮して、集水域での流出負荷をタンクモデルと流送能力型汚濁流出モデルで表現していることも本モデルの特徴である。3.2節では本モデルの骨組みの提示と検証を、琵琶湖南湖およびその集水域を対象に行なった。

3.3節では、3.2節で構築した水質予測モデルの入力関数およびサブモデルの時・空間的スケールに関して解析した。数理モデルを開発する上で最も基本的な問題は、そのモデルでどのような情報をどの程度の精度で得ようとするのか、そのためにどのようなモデルを構築し、どのようなデータ（入力関数）を与えるのかということである。具体的には、そのモデルで得ようとする情報が空間的には対象水域の平均的水質なのか、それとも時間的には水質の月変化なのか、さらには情報の精度、言い換えれば誤差をどの程度許容するのかというようなことが重要であり、その目的に応じてモデルの構造と与えるべき入力関数の時間的、空間的スケールが決定される。しかし、従来モデルの構造と入力関数の時間的、空間的スケールの決定は、モデルの目的を念頭に置いていたとしても主観的な判断の域を出ていなかったと言える。本研究では琵琶湖南湖を対象に構築したモデルを例として、入力関数と集水域のサブモデルという湖沼水質の計算の与条件となる部分の時間的、空間的スケールを決定するための客観的で、合理的な判断材料を提供するため、それぞれがモデルの精度に与える影響を解明することを目的とした。

一般に、「現象の理解を進めるために、その現象に係わる物理量等の関係を数式に表現することは・・・物事の本質を理解する上で大変有効な方法であり」（松尾，1999）、水環境に関わる数理モデルの目的は、①因子間の関連性に基づく現象のより深い理解と、②将来の環境状態の推定、ならびに種々の営為による環境変化の予測とされている（土木学会，1999）。本章で構築したモデルは富栄養化現象のより深い理解と現況把握、調査研究の重点の抽出、また環境管理計画における将来予測や富栄養化防止施策の検討において有効な手段の骨組みを提供するものと考えられる。

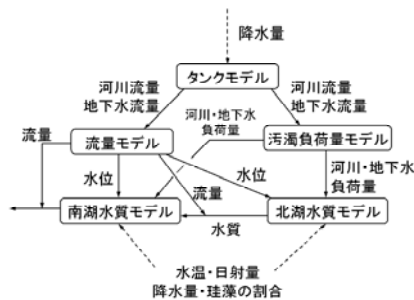


図3.2.1 琵琶湖における水質予測モデルの概念図.

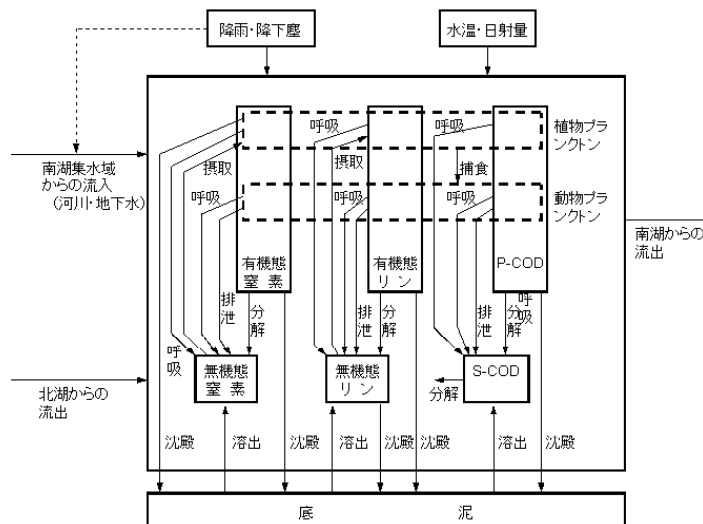


図3.2.2 琵琶湖南湖の富栄養化モデルの概念図.

3.2 湖沼における数理生態系モデルの構築

3.2.1 琵琶湖南湖における水質予測モデルの設定

3.2.1.1 概要

閉鎖性水域における富栄養化現象をダイナミックな観点から解析したモデルとしてDiToroら(1971)による数理生態系モデルがあることはすでに述べた. このモデルは水界中における栄養塩とプランクトンの関係を表現したものであるが, 栄養塩の供給に関しては一定の負荷速度を仮定しており簡単なモデルとなっている. しかし, 実際には集水域からの負荷をはじめ栄養塩供給の時間変化が閉鎖性水域における水質の時間変化の大きな要因となっている. そこで, 本研究では数理生態系モデルと集水域における汚濁流出モデルとを組み合わせることを試み, 図3.2.1に示すような5つのサブモデルからなる水質予測モデルを設定した. このモデルの特徴の第1は南湖水質モデルおよび北湖水質モデルの基礎をなす数理生態系モデルを中心に据えていることである. このモデルでは, 南湖への汚濁負荷として, 河川, 地下水等による集水域からの負荷, 北湖からの負荷, 降水による湖面への直接の負荷, 底泥からの溶出を考慮した. そのうち, 集水域からの負荷, 北湖からの負荷をサブモデル化したことが第2の特徴である. 第3の特徴は南郷洗堰における流量, 水位調節の仮想的な人為操作モデルをサブモデルとして組み込んだことである. 第4の特徴は入力として与えるデータに関することである. データとしては種々の速度定数のように一定値として与えるデータと時間的に変動するデータとに分類することができる. 後者についてはシミュレーションの期間にわたりモデルの目的と精度とに見合ったデータを実測あるいは入手する必要がある. 特にモデルの実用性からいえば簡単に実測あるいは入手できることが必要である. たとえば, 水温, 日射量は年による変動が小さいので既存のデータを毎年同じパターンで代用することも可能である. しかし, 河川や北湖からの汚濁負荷量, 流量は年による変動が大きいので毎年同じパターンのデータを与えるわけにはいかないことや, データの入手も困難なことから, サブモデル化して降水量を入力データとして用いた. そういう観点から, 本研究では降

表3.2.1 数理生態系モデルの基礎方程式.

$$dP/dt = (G_p - k_2 \cdot T - G_z \cdot Z/P - d) \cdot P + (Q_0 \cdot P_0 - Q \cdot P)/V \quad (3.1)$$

$$dZ/dt = (\alpha \cdot a_s \cdot G_z - k_3 \cdot T) \cdot Z + (Q_0 \cdot Z_0 - Q \cdot Z)/V \quad (3.2)$$

$$dC_{IN}/dt = (-G_p + \eta_N \cdot k_2 \cdot T) \cdot \beta_P \cdot P + \zeta_N \cdot \beta_P \cdot (1 - a_s) \cdot G_z \cdot Z + \beta_Z \cdot \theta_N \cdot k_3 \cdot T \cdot Z + D_{C-N} \\ + [RV_{IN} + UG_{IN} + RN_{IN} + w_{IN} \cdot \exp\{r_{IN} \cdot (T - 20)\} \cdot A]/V + (Q_0 \cdot C_{IN0} - Q \cdot C_{IN})/V \quad (3.3)$$

$$dC_{ON}/dt = (G_p - \eta_N \cdot k_2 \cdot T) \cdot \beta_P \cdot P - \zeta_N \cdot \beta_P \cdot (1 - a_s) \cdot G_z \cdot Z - \beta_Z \cdot \theta_N \cdot k_3 \cdot T \cdot Z - D_{C-N} \\ + [RV_{ON} + UG_{ON} + RN_{ON} + w_{ON} \cdot \exp\{r_{ON} \cdot (T - 20)\} \cdot A]/V - d \cdot (C_{ON} - \beta_Z \cdot Z) + (Q_0 \cdot C_{ON0} - Q \cdot C_{ON})/V \quad (3.4)$$

$$dC_{IP}/dt = (-G_p - \eta_P \cdot k_2 \cdot T) \cdot \gamma_P \cdot P + \zeta_P \cdot \gamma_P \cdot (1 - a_s) \cdot G_z \cdot Z + \gamma_Z \cdot \theta_P \cdot k_3 \cdot T \cdot Z + D_{C-P} \\ + [RV_{IP} + UG_{IP} + RN_{IP} + w_{IP} \cdot \exp\{r_{IP} \cdot (T - 20)\} \cdot A]/V - d_{IP} \cdot C_{IP} + (Q_0 \cdot C_{IP0} - Q \cdot C_{IP})/V \quad (3.5)$$

$$dC_{OP}/dt = (G_p - \eta_P \cdot k_2 \cdot T) \cdot \gamma_P \cdot P - \zeta_P \cdot \gamma_P \cdot (1 - a_s) \cdot G_z \cdot Z - \gamma_Z \cdot \theta_P \cdot k_3 \cdot T \cdot Z - D_{C-P} \\ + [RV_{OP} + UG_{OP} + RN_{OP} + w_{OP} \cdot \exp\{r_{OP} \cdot (T - 20)\} \cdot A]/V - d \cdot (C_{OP} - \gamma_Z \cdot Z) + (Q_0 \cdot C_{OP0} - Q \cdot C_{OP})/V \quad (3.6)$$

$$dC_{SC}/dt = \eta_C \cdot k_2 \cdot T \cdot \delta_P \cdot P + \zeta_C \cdot \delta_P \cdot (1 - a_s) \cdot G_z \cdot Z + \delta_Z \cdot \theta_C \cdot k_3 \cdot T \cdot Z - f_{SC} \cdot \exp\{k_{SC} \cdot (T - 20)\} \cdot C_{SC} + D_{C-C} \\ + [RV_{SC} + UG_{SC} + w_{SC} \cdot \exp\{r_{SC} \cdot (T - 20)\} \cdot A]/V + (Q_0 \cdot C_{SC0} - Q \cdot C_{SC})/V \quad (3.7)$$

$$dC_{PC}/dt = \{G_p - (\eta_C + \eta_I) \cdot k_2 \cdot T\} \cdot \delta_P \cdot P - (\zeta_C + \zeta_I) \cdot \delta_P \cdot (1 - a_s) \cdot G_z \cdot Z - \delta_Z \cdot (\theta_C + \theta_I) \cdot k_3 \cdot T \cdot Z - D_{C-C} \\ + (RV_{PC} + UG_{PC})/V - d \cdot (C_{PC} - \delta_Z \cdot Z) + (Q_0 \cdot C_{PC0} - Q \cdot C_{PC})/V \quad (3.8)$$

ここで,

$$G_p = \{p \cdot \mu_0 \cdot (-T^2/289 + T/8.5) + (1 - p) \cdot \mu_C \cdot k_1 \cdot T\} \cdot [L/(k_L + L)] \cdot \{C_{IN}/(k_{IN} + C_{IN})\} \cdot \{C_{IP}/(k_{IP} + C_{IP})\} \quad (3.9)$$

$$G_z = c_g \cdot k_{IP} \cdot P/(k_{IP} + P) \quad (3.10)$$

$$D_{C-N} = f_N \cdot \exp\{k_N \cdot (T - 20)\} \cdot (C_{ON} - \beta_P \cdot P - \beta_Z \cdot Z) \quad (3.11)$$

$$D_{C-P} = f_P \cdot \exp\{k_P \cdot (T - 20)\} \cdot (C_{OP} - \gamma_P \cdot P - \gamma_Z \cdot Z) \quad (3.12)$$

$$D_{C-C} = f_C \cdot \exp\{k_C \cdot (T - 20)\} \cdot (C_{PC} - \delta_P \cdot P - \delta_Z \cdot Z) \quad (3.13)$$

水量, 水温, 日射量および植物プランクトン群集中の珪藻の割合を日々変動する入力データとして扱い, 既存のデータを与えた.

3.2.1.2 北湖水質モデルおよび南湖水質モデル

(1)数理生態系モデル

琵琶湖のように大規模で複雑化した生態系における富栄養化現象では多くの因子が関連しているが, 本研究では以下の水質項目を取り扱った. ①藻類増殖の原因物質としての窒素(N), リン(P)については, それぞれ無機態(Inorg)と有機態(Org)とに区別した. ②1次生産性の指標として植物プランクトンを取り上げ, クロロフィルa(Chl.a)量で表示した. 動物プランクトンは炭素量で表示した. ③富栄養化現象は1次生産により有機物が増大するので間接的な有機汚濁現象である. その指標として溶解性COD(S-COD)と浮遊性COD(P-COD)とを取り上げた. 以上の水質項目は互いに密接な関係を有しているばかりでなく, 水温, 日射量, 流量, 流動状況, 降雨など物理的な環境条件からも影響を受けている. その様子を図3.2.2に概念的に示した. このような相互関係を定量的に把握するため数理生態系モデルを設定した. 表3.2.1に基礎方程式を, 表3.2.2に記号の説明を示す. このモデルの基礎はDiToroら(1971)によるが, 多くの点で改良を加えた. 以下に数理生態系モデルのおもな特徴点を列挙する. ①水質項目は8つあり, それぞれについて微分方程式を立てた. ②植物プランクトンの増殖は水温, 日射量, Inorg-N, Inorg-Pの関数とした. 水温の影響に関しては珪藻とそれ以外とで最適温度が異なる(有賀, 1973)ので, 藻類を2つのグループに分けて考えた. すなわち, 珪藻では適温が15~20℃なので, 17℃で最大となる放物線により水温の影響を表示した. 珪藻以外の藻類では適温が25~30℃なので増殖速度は水温

表3.2.1 数理生態系モデルの記号の説明.

<p>P, P_0: 湖水中および流入水中の植物プランクトン濃度 ($\mu \text{ gChl. a} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$Z, Z_0$: 湖水中および流入水中の動物プランクトン濃度 ($\text{mgC} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$C_{IN}, C_{IN0}$: 湖水中および流入水中の濃度 ($\mu \text{ gN} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$C_{ON}, C_{ON0}$: 湖水中および流入水中の濃度 ($\mu \text{ gN} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$C_{IP}, C_{IP0}$: 湖水中および流入水中の濃度 ($\mu \text{ gP} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$C_{OP}, C_{OP0}$: 湖水中および流入水中の濃度 ($\mu \text{ gP} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$C_{SC}, C_{SC0}$: 湖水中および流入水中の濃度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$C_{PC}, C_{PC0}$: 湖水中および流入水中の濃度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$t$: 時間 (d)</p> <p>$G_P$: 植物プランクトンの増殖速度 ($\text{d}^{-1}$)</p> <p>$G_Z$: 動物プランクトンの増殖速度 / $\alpha \cdot a_s$ ($\mu \text{ gChl. a} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$T$: 水温 ($^{\circ}\text{C}$)</p> <p>$L$: 日射量 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$p$: 植物プランクトン群集中の珪藻の割合</p> <p>μ_0: 珪藻の最大増殖速度 (d^{-1})</p> <p>μ_c: 珪藻を除いた植物プランクトン群集の最大増殖速度 (d^{-1})</p> <p>k_1: 珪藻を除いた植物プランクトン群集の最大増殖速度増殖速度に対する温度影響に関する定数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)</p> <p>k_2: 植物プランクトンの呼吸速度 ($^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$k_3$: 動物プランクトンの呼吸速度 ($^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$k_L$: 日射量に関するMichaelis定数 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$k_{IN}$: Inorg-Nに関するMichaelis定数 ($\mu \text{ gN} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$k_{IP}$: Inorg-Pに関するMichaelis定数 ($\mu \text{ gP} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$k_{PP}$: 飽食効果に関するMichaelis定数 ($\mu \text{ gChl. a} \cdot \text{L}^{-1}$)</p> <p>$c_g$: 動物プランクトンが周囲の水をろ過する速度 ($\text{L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$a_s$: 動物プランクトンの同化率</p> <p>$d$: 沈降速度 ($\text{d}^{-1}$)</p> <p>$d_{IP}$: Inorg-Pの化学的反応による沈降速度 ($\text{d}^{-1}$)</p> <p>$\alpha$: 植物プランクトン中のC/Chl. a比 ($\text{mgC} \cdot \mu \text{ gChl. a}^{-1}$)</p> <p>$\beta_P$: 植物プランクトン中のN/Chl. a比 ($\mu \text{ gN} \cdot \mu \text{ gChl. a}^{-1}$)</p>	<p>β_Z: 動物プランクトン中のN/C比 ($\mu \text{ gN} \cdot \text{mgC}^{-1}$)</p> <p>$\gamma_P$: 植物プランクトン中のP/Chl. a比 ($\mu \text{ gP} \cdot \mu \text{ gChl. a}^{-1}$)</p> <p>$\gamma_Z$: 動物プランクトン中のP/C比 ($\mu \text{ gP} \cdot \text{mgC}^{-1}$)</p> <p>$\delta_P$: 植物プランクトン中のCOD/Chl. a比 ($\text{mgCOD} \cdot \mu \text{ gChl. a}^{-1}$)</p> <p>$\delta_Z$: 動物プランクトン中のCOD/C比 ($\text{mgCOD} \cdot \text{mgC}^{-1}$)</p> <p>$\eta_N, \eta_P, \eta_C, \eta_I$: 植物プランクトンの呼吸に伴うOrg-Nの無機化率, Org-Pの無機化率, P-CODの溶存化率, 無機化率</p> <p>$\theta_N, \theta_P, \theta_C, \theta_I$: 動物プランクトンの呼吸に伴うOrg-Nの無機化率, Org-Pの無機化率, P-CODの溶存化率, 無機化率</p> <p>$\zeta_N, \zeta_P, \zeta_C, \zeta_I$: 動物プランクトンの排泄に伴うOrg-Nの無機化率, Org-Pの無機化率, P-CODの溶存化率, 無機化率</p> <p>Q_0, Q: 流入水量, 流出水量 ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$V$: 湖容積 ($\text{m}^3$)</p> <p>$A$: 湖底面積 ($\text{m}^2$)</p> <p>$D_{C,N}$: Org-Nの無機化速度 ($\mu \text{ gN} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$D_{C,P}$: Org-Pの無機化速度 ($\mu \text{ gP} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$D_{C,C}$: P-CODの溶存化速度 ($\text{mgCOD} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$f_N, k_N$: 20°CにおけるOrg-Nの無機化速度 (d^{-1}) および定数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)</p> <p>f_P, k_P: 20°CにおけるOrg-Pの無機化速度 (d^{-1}) および定数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)</p> <p>f_C, k_C: 20°CにおけるP-CODの溶存化速度 (d^{-1}) および定数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)</p> <p>f_{SC}, k_{SC}: 20°CにおけるS-CODの無機化速度 (d^{-1}) および定数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)</p> <p>RV, UG, RN: 河川, 地下水, 降雨からの負荷速度 ($\text{mgN} \cdot \text{d}^{-1}, \text{mgP} \cdot \text{d}^{-1}, \text{gCOD} \cdot \text{d}^{-1}$)</p> <p>$w, r$: 20°Cにおける底泥からの溶出速度 ($\text{mgN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \text{mgP} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}, \text{gCOD} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$) および定数 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)</p> <p>ここで, 添字 IN, ON, IP, OP, SC, PC はそれぞれ Inorg-N, Org-N, Inorg-P, Org-P, S-COD, P-CODを示す.</p>
---	--

に比例するとした. 植物プランクトン量の実測はChl. a量で一括して測定しているので, 植物プランクトン群集中の珪藻の割合を変動データとして与えることにより2グループの現存量とした. 藻類をグループに分ける場合それぞれについて基礎式を設定し, その加算で藻類群集全体を把握することも可能であるが, それぞれについてのデータが不足していることや生物相互の競合性等の問題があり, 単なる加算だけのモデルでは表示し得ていないことから, 珪藻の割合を導入して藻類群集を一括して取り扱う基礎式とした. したがって, 今後長期の水質予測へと展開していく場合そのデータをどう扱うかが問題になる. なお, 底生藻類や水辺での藻類, 大型植物の効果は考慮しなかった. 水温以外の影響に関してはMichaelis-Menten型の式で表示した. ③植物プランクトンの減少速度については動物プランクトンによる捕食, 呼吸による自己分解, 沈降を考慮した. 高次捕食者の効果については信頼し得るに十分なデータが得られていないため考慮しな

ったが、生態効率からすると一般的には影響は小さいものと考えられる。増殖速度、減少速度については水温以外の影響に関しても藻類をグループ分けして考慮すべきであるが、Michaelis定数等に関する資料が少ないので一括して扱った。④呼吸、排泄に伴う栄養塩の回帰を考慮した。⑤有機物の分解速度は水温に関して指数関数的な影響があるとした。⑥栄養塩の供給源として、河川、地下水等による集水域からの負荷、降水による負荷、底泥からの溶出を考慮した。空气中窒素の固定また脱窒についてはモデル化できるまで調査研究が進んでいないことや影響が小さいものと考えられることから考慮しなかった。集水域からの負荷は河川の流量に強く左右されるのでサブモデル化して取り扱った。降水による直接の負荷は、その地域の気象、植生、土地利用、産業活動、人口等の自然的、社会的環境により異なり、また季節によっても変化すると考えられるが、本研究では降水中の栄養塩濃度を一定として扱った。濃度については滋賀県における実測例(Inorg-N=0.61mgN・L⁻¹, Org-N=0.28mgN・L⁻¹, T-P=0.33mgP・L⁻¹)を参考にした(京都大学工学部衛生工学科水質工学研究室, 1979)。なお、降水についてはInorg-P/T-P=0.5と仮定し、またCODに関してはデータがないので考慮しなかった。底泥からの溶出は水温に関して指数関数的な影響があるとした。⑦湖内の流動については水質の平均的な季節変化特性を把握することが目的であるので、(2)(3)項で示すように北湖、南湖で相違はあるが完全混合を基本とした。したがって、水質の分布特性をも評価可能という動力学モデルの有効性を活かされていない。

(2)北湖水質モデル

このモデルは北湖の水質を推定し、北湖から南湖への流入濃度を求めることを第1として開発したモデルであり、北湖水質の概略的变化を把握しようとするものである。北湖では南湖と違って季節により水温躍層が発達するので単一の完全混合槽とみなすことはできない。よって、水温躍層より上の上層と、下の下層との2層に北湖を分割し、それぞれは完全混合として数理生態系モデルを適用した。水温躍層は5月15m, 6~10月20m, 11月25m, 12月45mの水深にあるとして2層に分割した。上層、下層の混合は水温躍層の変動に伴って起るとした。1~4月は循環期であり水温躍層は存在しないが、同一モデルで一年間のシミュレーションを行うという計算のテクニック上、水深90mで上下2層に分割した。なお、水温躍層の変動は北湖の分割方法に関することであるので、数理生態系モデルの変動データとしては扱っていない。北湖水質モデルの特徴は、①河川、地下水、降雨による負荷が上層にのみ関与すること、②底泥からの溶出は上層に直接負荷される部分と下層に負荷される部分とに分けたこと、③上層での沈降を直接湖底に達する部分と下層へ沈降する部分とに分けたこと、④日射の下層への透過率は水温躍層の深さの関数とし、水温躍層が深くなれば透過率は小さくなるようにしたことである。南湖最北端の水深は7m、北湖上層の水深は最小15mであるので北湖水質モデルで得られる上層水質を南湖への流入濃度とした。

(3)南湖水質モデル

このモデルは南湖の水質を推定するモデルであり、南湖を単一の完全混合槽と仮定して数理生態系モデルを適用した。

3.2.1.3 タンクモデル

このサブモデルは集水域から河川(表流水)として、あるいは地下水として琵琶湖へ流入する流量を推定するものである。琵琶湖流域に適用されたタンクモデルによる流出解析の研究例としては菅原(1973)や海老瀬ら(1979)によるものなどがある。本研究では比較すべき実測流量が得

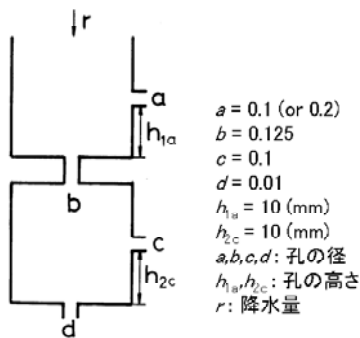
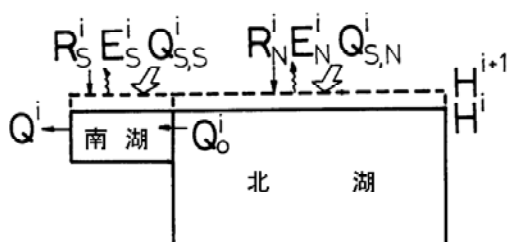


図3.2.3 タンクモデルの構造.



ここで、 R :降水量、 E :蒸発量、 H :水位、
 Q_S :集水域からの流入流量、
 Q_0 :北湖から南湖への流入流量、
 Q :南湖からの流出流量
 である。添字は、S:南湖、N:北湖、 i :日を表わす。

図3.2.4 琵琶湖の水収支.

表3.2.3 南湖流入河川の流量－負荷量曲線.

河川名	T-N	T-P	T-COD
天神	$106 Q^{1.21}$	$11.0 Q^{0.95}$	$217 Q^{0.77}$
御呂戸	$n=13$	$n=24$	$n=30$
雄琴	$r=0.92$	$r=0.84$	$r=0.71$
大正寺			
高橋・足洗	$85.1 Q^{0.83}$	$9.03 Q^{0.63}$	$277 Q^{0.85}$
大宮	$n=24$	$n=36$	$n=50$
藤ノ木	$r=0.72$	$r=0.61$	$r=0.85$
四ッ谷			
柳	$225 Q^{1.44}$	$36.7 Q^{1.00}$	$995 Q^{1.20}$
不動	$n=22$	$n=30$	$n=44$
熊野	$r=0.64$	$r=0.65$	$r=0.72$
百々			
吾妻		※	
常世	$91.2 Q^{0.50}$	$76.8 Q^{0.21}$	$377 Q^{0.66}$
諸子	$n=57$	$n=69$	$n=94$
堂野	$r=0.64$	$r=0.13$	$r=0.61$
におの浜水路			
相模			
篠津	$121 Q^{0.78}$	$15.6 Q^{0.59}$	$386 Q^{0.64}$
盛越	$n=19$	$n=23$	$n=23$
浜田	$r=0.88$	$r=0.75$	$r=0.88$
法竜			
天神			
守山	$410 Q^{1.32}$	$10.6 Q^{0.64}$	$393 Q^{0.87}$
境	$n=39$	$n=23$	$n=42$
葉山	$r=0.90$	$54.3 Q^{1.36}$	$556 Q^{1.32}$
伊佐々		$n=32$	$n=45$
草津		$r=0.78$	$r=0.96$
伯母	$148 Q^{0.94}$	$17.7 Q^{0.84}$	$442 Q^{0.91}$
北・前	$n=12$	$n=22$	$n=41$
十禅寺	$r=0.98$	$r=0.92$	$r=0.89$
狼			

1. Q :流量($m^3 \cdot s^{-1}$), n :データ数, r :相関関数

各式で負荷量($kg \cdot d^{-1}$)が表される。

2. ※相関関数が小さいので篠津、盛越、浜田の式を用いる。

られていないこと、また数理生態系モデルや流量モデルなど他のサブモデルの精度との関係から、図3.2.3に示すように2段のタンクモデルを設定した。得られる流出量のうちa, cの孔からの流出量を河川流量、dの孔からの流出量を地下水流量（地下水として直接琵琶湖に流入する流量）と考えた。降雨のない日には蒸発散が起こると考え、降水量が0の日は蒸発散量（彦根地方気象台の資料を参考にして $1 \sim 6 mm \cdot d^{-1}$ ）を負の降水量として与えた。以上のようなタンクモデルを、北湖流域は1流域として、また南湖流域は23流域に分割してそれぞれに適用し、1日刻みで流出解析を行なった。図3.2.3に示す各係数値は、①菅原や海老瀬らの使用した値を参考にすること、②水位が異常な値にならないこと、ならびに③地下水流量が河川流量の10%程度となることという3つの観点から設定した。なお、モデルの段数、パラメータについては不確定なものが多いばかりでなく、長期予測の場合にはパラメータの経年変化も考慮する必要がある。また、検証のための実測流量が不十分であり、表流量と地下水流量との比率は実測上は不分明となっている。

3.2.1.4 汚濁負荷量モデル

このサブモデルはタンクモデルで得られた河川流量と地下水流量から琵琶湖に流入する汚濁負荷量を推定するモデルである（奥川ら、1982）。河川流量をもとに負荷量を算出するにあたっては、従来から用いられている経験式、 $L=kQ^n$ 型の流送能力型汚濁流出モデルを用いた。ここで、 L

は負荷量, Q は流量, k, n は係数である. この経験式はマクロなモデルであり, 連続的な時間変化を解析する場合には不向きであるが, 長期的な流出解析を試みるとの立場から概略値を把握するため用いた. k, n 値については他測定機関で実測された南湖周辺の各河川流量と水質とに係る資料をもとに回帰分析を試み表3.2.3のように設定した. 北湖集水域については河川流量と水質とに関する資料が乏しいので, 土木学会(1977)による調査を参考にして年間総負荷量が南湖集水域の5倍程度になるように係数値を与えたが, 今後さらにデータを収集し精度を向上させる必要がある. モデルの構造から渇水年には汚濁負荷量が低下することになるが, 人間生活の場からの発生量が降雨に関係なく一定とすると, 自浄作用あるいは貯留効果が著しいということになる. 逆に豪雨時には汚濁負荷量が異常に高くなり, 湖水質への影響を過大に評価するという欠点にもなる. 豪雨時の汚濁負荷量は沈降性のよい物質が多く含まれていると考えられ, 湖沼における生物生産への利用という観点から見ると, いったん沈降して底泥を形成し, その後分解作用を受けて湖水中へ溶出して初めて藻類に利用されることになる. したがって, 豪雨時の汚濁負荷量のモデルは量的な評価だけでなく質的な評価も含める必要がある.

一方, 地下水に係る負荷量は地下水中の栄養塩濃度の季節変化に関する調査資料が不十分であり, また変動も小さいと考えて一定として算出した. 栄養塩濃度は南湖集水域では土木学会(1978)の調査によるものを用い, 北湖集水域では河川負荷量の場合と同様年間総負荷量が南湖集水域の5倍程度になるように設定した.

なお本来, N, PおよびCODいずれの項目についても無機態と有機態あるいは溶解性と浮遊性それぞれの負荷量データを用いるべきであるが, 資料が十分でないのでここではそれぞれの比率が一定であるとした. すなわち, Nについては滋賀県(1975)の流入河川調査結果の $\text{Org-N/T-N}=0.08\sim0.20$ (平均0.13), 永島(1977)の中ノ井川調査結果の $0.15\sim0.34$ を参考にして, $\text{Org-N/T-N}=0.20$ とした. またPについては琵琶湖工事事務所資料を参考にして $\text{Org-P/T-P}=0.50$ とした. CODについては海老瀬ら(1978, 1979)の調査や感度解析の結果を参考にして, $\text{P-COD/T-COD}=0.50$ とした.

3.2.1.5 流量モデル

このサブモデルは北湖から南湖への流入流量, 南湖からの流出流量および琵琶湖の水位等を簡易に推定予測し, 北湖および南湖水質モデルの入力として常識的に妥当な範囲で水位, 流量の季節変化を与えるモデルである. まず, 図3.2.4のように琵琶湖全体の水収支をとり, $i+1$ 日の水位 H^{i+1} を求めると,

$$H^{i+1} = (Q_{s,s}^i + Q_{s,n}^i + R_s^i + R_n^i - E_s^i - E_n^i - Q^i) / (A_s + A_n) + H^i \quad (3.14)$$

となる. ここで A は湖表面積である. この式で Q_s^i にはタンクモデルの計算結果が与えられ, また R^i, E^i にはそれぞれ降水量, 蒸発量が与えられるので, 未知の変数は Q^i と H^i とである. よって i 日のデータから Q^{i+1} が推定できれば, H^{i+1} の式と連立することにより, Q, H に初期値を与えるだけで順次 Q, H が求まる. Q^i から Q^{i+1} への変動は, 実際には水位, 降水予報等を考慮して南郷洗堰で人為操作が行なわれて決定されている. したがって, 本モデルでも水位を考慮して Q^{i+1} を決定する仮想的な人為操作モデルを考えることとした. その概要は以下のとおりである. H の単位はcm, Q の単位は m^3/s である.

- ① $H \geq 0$ のとき, 水位変動により Q^{i+1} を決定する.

$$H^{i+1} - H^i \geq 6 \text{ のとき, } Q^{i+1} = Q^i + 100$$

$6 > H^{i+1} - H^i \geq 3$ のとき, $Q^{i+1} = Q^i + 50$

$3 > H^{i+1} - H^i > -3$ のとき, $Q^{i+1} = Q^i$

$-3 \geq H^{i+1} - H^i > -6$ のとき, $Q^{i+1} = Q^i - 50$

$-6 \geq H^{i+1} - H^i$ のとき, $Q^{i+1} = Q^i - 100$

② $H^i < 0$ のとき, $Q^{i+1} = Q^i$ とする. ただし, $Q^i \geq 110$ のとき, $Q^{i+1} = 110$ とする.

③ ①②計算後, H^{i+1} によって以下のように設定し直す.

$H^{i+1} > 50$ のとき, $Q^{i+1} = Q^i + 200$

$50 \geq H^{i+1} \geq -50$ のとき, $Q^{i+1} < 60$ であれば $Q^{i+1} = 60$

$-50 > H^{i+1}$ のとき, $Q^{i+1} = 60$

次に北湖から南湖への流入流量 Q_0^i は南湖での水収支をとることにより

$$Q_0^i = Q^i + (H^{i+1} - H^i) \cdot A_s - Q_{s, s}^i - R_s^i + E_s^i \quad (3.15)$$

で求める.

なお, 南湖, 北湖の水位については建設省の実測によると彦根と鳥居川の観測点で10cm程度の差があるが, 水位変動は南湖, 北湖とも類似しているので同一として取り扱った. また, 南, 北湖間の水の交換については密度流や静振を考慮しなかった. さらに, 湖周辺での上水道, 工業用水, 農業用水による湖水の循環利用も配慮しなかった. 南郷洗堰での人為操作についてはいっそうの明確化が必要である.

3.2.2 水質予測モデルの検証

ここでは1976年4月から1977年4月までの1年間のデータを使って前節で設定した水質予測モデルの検証を行なう.

3.2.2.1 検証に用いたデータ

水質予測モデルに与条件として与える変動データは水温, 日射量, 降水量および藻類群集中の珪藻の割合の4種のデータである. 降水量以外のデータ(図3.2.5参照)は5日ごとに变化する離散的な量として与えたが, 実測値が得られている5日間はその前後の実測値から内挿(比例配分)して求めて与えた. 降水量は日データとして与えた. なお, 水温と珪藻の割合については急激な変動はなく, 年による相違も大きくないので, 計測日時の違いによる影響は小さいものとみられる.

①藻類群集中の珪藻の割合 南湖および北湖上層に与えたデータは京都市水道局による水質試験年報の1976年4月～1977年5月のデータから計算して求めた. 北湖下層に与えたデータは建設省琵琶湖工事事務所等による1978年4月～1979年3月の資料から計算して求めた. いずれの資料も月一回の調査であるが, 珪藻の割合は夏季に小さく冬季に大きいという傾向があり急激な変動は少ないと考えられるので, このデータを用いる. なお, 珪藻, 緑藻, 藍藻等それぞれについてのクロロフィルa含量に関して利用できるデータがないので, 珪藻の割合は個体数から計算した.

②水温 南湖については1976年4月～1977年4月までの14～22地点の実測値(採水間隔10～15日)の平均値を用いた. 北湖については滋賀大学琵琶湖研究所(1974)の資料から上層, 下層それぞれについて計算して用いた.

③日射量 彦根地方気象台により毎日実測されている全天日射量の5日間平均値を用いた. 資料は1976年4月19日～1977年4月18日のものを用い, 北湖, 南湖とも同じデータを与えた.

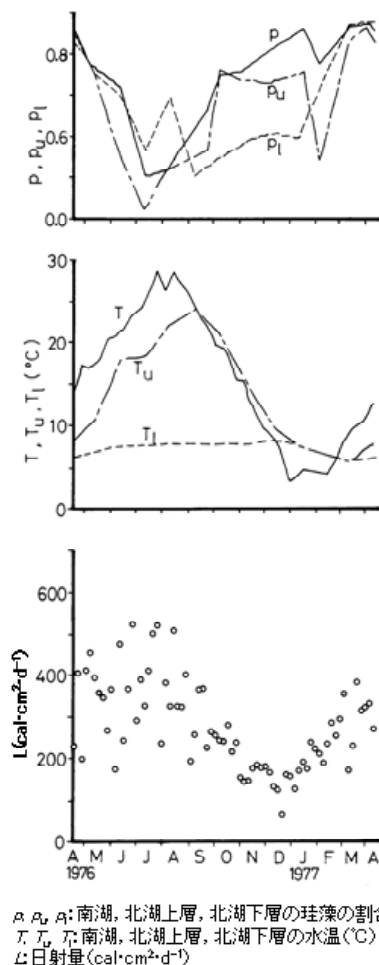


図3.2.5 検証に用いたデータ.

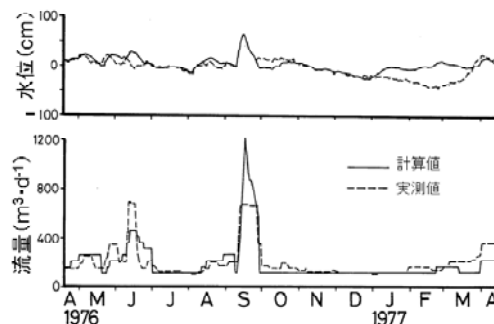


図3.2.6 流量モデルシミュレーション結果.

表3.2.4 河川・地下水からの年間総負荷量.

南湖集水域における計算値($10^5 \text{ kg} \cdot \text{y}^{-1}$)

	T-N	T-P	T-COD
汚濁負荷量モデルA	9.33	1.34	18.2
原単位法B	8.28~11.3	0.602~1.35	22.7
B/A	0.887~1.21	0.449~1.01	1.25

(注)原単位法による値は、土木学会、建設省琵琶湖工事事務所、滋賀県生活環境部各機関の昭和50~52年度における試算値を参考にした。

なお、本モデルは水質の時間変化まで求めようとするものではないので、日射量の時間変化については考慮しなかった。

④降水量 滋賀県気象月報の1976年4月19日~1977年4月18日のデータを用いた。この期間の降水量は南湖集水域で2072mm、北湖集水域で2102mmであり、平均(1900mm程度)より少し大きい程度である。

3.2.2.2 サブモデルの計算結果

(1)流量, 水位

降水量のデータをタンクモデル-流量モデル系の入力として与えることにより、北湖から南湖への流入流量、南湖からの流出流量、水位を算出した。シミュレーション結果を図3.2.6に示す。流量の細かな変動には対応できてないが、おおむね変動傾向は再現できた。年間総流出流量は計算値56億 m^3 であり、実測64億 m^3 の87.5%である。この誤差は水位が負の場合における流量操作のモデル化に原因があると考えられる。

(2)河川・地下水からの汚濁負荷

降水量のデータをタンクモデル-汚濁負荷量モデル系の入力として与えることにより、集水域からの汚濁負荷量を算出した。Inorg-Nに関する計算結果を図3.2.7に示す。12月から2月の冬季

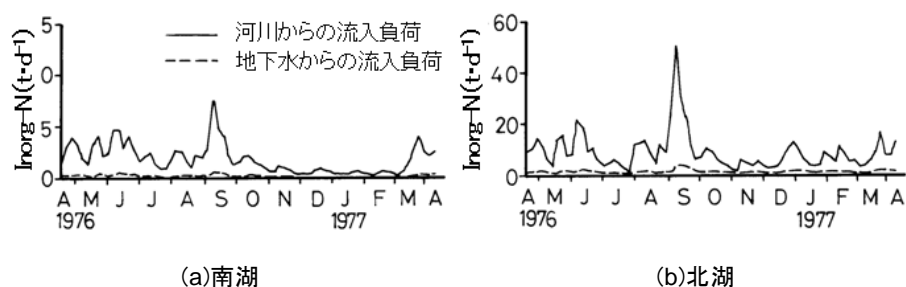


図3.2.7 河川・地下水からの汚濁負荷量.

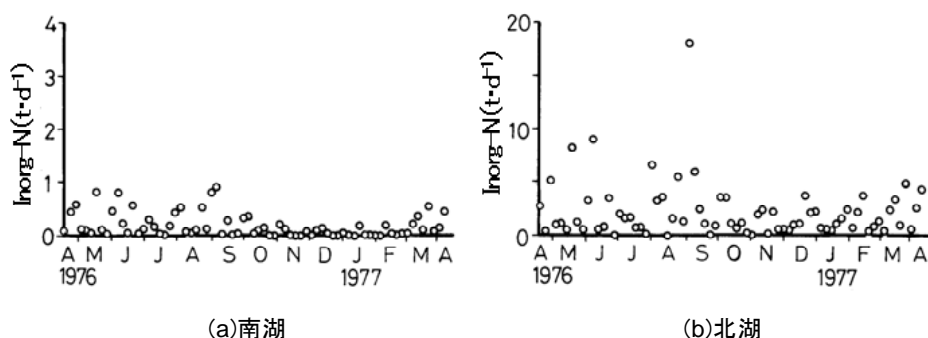


図3.2.8 降水による汚濁負荷量.

を除き南湖集水域と北湖集水域の季節変化は類似しており、降雨に対応して負荷量のピークが出現している。特に9月に大きなピークがみられる。冬季には南湖集水域では日本海型気候の影響を受けて降水量が多く負荷量のピークがみられる。地下水による負荷量は河川の5～15%程度と計算された。また、年間総負荷量を、原単位法により算出される値とともに表3.2.4に示す。汚濁負荷量モデルによる計算値に対する原単位法による計算値の比率はT-Nで0.887～1.21，T-Pで0.449～1.01，T-CODで1.25であり、同程度のオーダーを示している。

(3)降水による汚濁負荷

サブモデルとしてではなく、数理生態系モデル中の一項目として扱ってはいるが、計算結果をここで示す(図3.2.8参照)。総負荷量は南湖においてはNで $99\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ (河川、地下水の11%)，Pで $4\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ (3%)，また北湖においてはNで $1158\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ (24%)，Pで $42\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ (9%)であり、北湖のNを除き寄与は小さいが無視し得ない。

3.2.2.3 水質予測モデルの検証

南湖および北湖水質モデルはそれぞれ8元および16元連立常微分方程式として解く必要があるので、初期値を与えて電子計算機による数値計算を実行し、解を求めた。数値計算は計算機組み込みのHamming法により行なった。この方法では計算の刻みは最初は指定された値が採用されるが、計算の過程でコントロールされ、一定の精度を保ちつつ解が求められていくので、安定した解が得られる。計算の刻みの初期値として0.1日を、また解の精度として1/1000を与えた。なお、計算には京都大学大型計算機センターの計算機を使用した。

表3.2.5に数理生態系モデルにおける各種の反応速度定数、係数(パラメータ)の採用値を示す。この採用値は文献に見られる数値を参考にして感度解析を行ない、決定したものである。採用値および3.2.2.1節で示したデータを使用して行なった北湖上層水質および南湖水質のシミュ

表3.2.5 反応速度定数, 係数の値.

記号(単位)	値 および 説明	参考値の範囲	採用 値
$\mu_0(\text{d}^{-1})$	<i>Synedra</i> sp. 0.96(20°C換算値) ³⁾ , <i>Nitzschia closterium</i> (海産)1.75 ¹⁾	0.96~1.75	0.45
$\mu_c(\text{d}^{-1})$	緑藻 <i>Chlorella ellipsoidea</i> 2.64(30°C換算値) ³⁾ , 1.21 ³⁾ , 3.14 ¹⁾ <i>C. pyrenoidosa</i> 1.96 ¹⁾ , 2.16 ¹⁾ , 3.9 ¹⁾ , 0.85 ¹³⁾ <i>C. vulgaris</i> 1.8 ¹⁾ , 0.491 ³⁾ <i>Clamydomonas reinhardtii</i> 2.64 ¹⁾ , <i>Euglena gracilis</i> 0.42 ¹³⁾ , 0.60 ¹³⁾ <i>Scenedesmus</i> sp. 2.4(30°C換算値) ³⁾ <i>S. costatus</i> 0.47 ¹³⁾ <i>S. obliquus</i> 1.52 ¹⁾ <i>S. quadricauda</i> 2.02 ³⁾ , 0.88 ¹³⁾ 藍藻 <i>Anabaena cylindrica</i> 0.72(25°C, 30°C換算値) ³⁾ , 0.32 ¹³⁾ , 0.75 ¹³⁾ <i>A. variabilis</i> 0.7 ¹³⁾	0.32~3.9	0.8
$k_1(^{\circ}\text{C}^{-1})$	28.6°Cで最大となるよう与えた.		0.035
$k_2(^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	$0.005 \pm 0.001^{1)}$, 0.004~0.008(呼吸-温度曲線からの換算値) ³⁾	0.004~0.008	0.005
$k_3(^{\circ}\text{C}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	$0.010 \pm 0.005^{1)}$, 0.003(換算値) ¹⁾	0.003~0.015	0.003
$k_4(\text{cal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	100(換算値) ¹⁾ , 60~70(換算値) ³⁾	60~100	86
$k_{IN}(\mu \text{gN} \cdot \text{L}^{-1})$	1.0~100, 25 ¹⁾	1.0~100	25
$k_{IP}(\mu \text{gP} \cdot \text{L}^{-1})$	T-Pに対して10 ¹⁾		2
$k_{PP}(\mu \text{gChl.a} \cdot \text{L}^{-1})$	60 ¹⁾		60
a_s	0.63 ¹⁾ , 0.40~0.85 ¹⁰⁾	0.40~0.85	0.65
$c_s(\text{L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	0.10~4.4(動物プランクトンの乾重: C=2:1として換算) ¹⁾ , 0.13 ¹⁾	0.10~4.4	0.2
$d(\text{d}^{-1})$	木崎湖における沈降量29~38mgN $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ⁵⁾ と同程度の沈降が南湖でもあると考え, 南湖水中のOrg-Nを300 $\mu \text{gN} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均水深を4mとすれば, $d=0.024 \sim 0.032(\text{d}^{-1})$ となる.	0.024~0.032	0.03
$d_{IP}(\text{d}^{-1})$			0.03
$f_N, f_P, f_C, f_{SC}(\text{d}^{-1})$	0.005~0.05(換算値) ¹¹⁾	0.005~0.05	$f_N=0.035$ $f_P=0.1$ $f_C=0.12$ $f_{SC}=0.03$
$k_N, k_P, k_C, k_{SC}(^{\circ}\text{C}^{-1})$	温度が10°C上昇するごとに, 反応速度が2~3倍になる ²⁾ とすれば, これらの係数の値は0.0693~0.110で与えられる.	0.0693~0.110	いずれも0.0693
$w_{IN}(\text{mgN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	10.3(南湖の底泥を用いた実験による値) ⁷⁾		10.3
$w_{ON}(\text{mgN} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	61(南湖の底泥による実験値だが, まきあげの影響があると思われる) ⁷⁾		0
$w_{IP}, w_{OP}(\text{mgP} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	T-Pとして2.4mg $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (南湖の底泥による実験値) ⁷⁾ , ほとんどInorg-Pの形で溶出していると考えられる.		$w_{IP}=2.4$ $w_{OP}=0.0$
$w_{SC}(\text{gCOD} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1})$	0.410(南湖の底泥による実験値) ⁷⁾		0.1
$r_{IN}, r_{ON}, r_{SC}(^{\circ}\text{C}^{-1})$	0.0367(NH ₄ ⁺ -N) ¹²⁾ , 0.0442~0.0496(T-N換算値) ⁴⁾	0.0367~0.0496	いずれも0.0367
$\alpha(\text{mgC} \cdot \mu \text{gChl.a}^{-1})$	乾重: C:N:P=100:52.4:9.2:1.3(バクテリア, 藻類: C ₁₀₆ H ₁₈₀ O ₄₅ N ₁₆ P ₁ から換算) ⁸⁾ , C:N:P=42:7:1(植物プランクトン) ¹⁰⁾		$\alpha=0.05$
$\beta_P(\mu \text{gN} \cdot \mu \text{gChl.a}^{-1})$	乾重: C:N:PO ₄ ³⁻ =100:30~50:6~10:1~2(植物プランクトン) ¹⁰⁾		$\beta_P=10$
$\beta_Z(\mu \text{gN} \cdot \text{mgC}^{-1})$	乾重: C:N:P=100:44.8:4.03:1.88(<i>Euglena gracilis</i>) ⁹⁾		$\beta_Z=200$
$\gamma_P(\mu \text{gP} \cdot \mu \text{gChl.a}^{-1})$	乾重: C:N:P=100:49.1:2.91:1.28(<i>Chlorella pyrenoidosa</i>) ⁹⁾		$\gamma_P=1.3$
$\gamma_Z(\mu \text{gP} \cdot \text{mgC}^{-1})$	乾重: N:Chl.a=100:5.1:2.1(<i>Scenedesmus obliquus</i>) ⁹⁾		$\gamma_Z=26$
$\delta_P(\text{mgCOD} \cdot \mu \text{gChl.a}^{-1})$	乾重: C:N:P:Chl.a=100:50:10:1.3:1(植物プランクトン, 動物プランクトンも同様) ⁶⁾		$\delta_P=0.148$
$\delta_Z(\text{mgCOD} \cdot \text{mgC}^{-1})$	プランクトン体のCOD換算は, 藻類が完全酸化されるとき, 次式を与えると, 炭素1g当たり2.96gO ₂ となる. $\text{C}_{106}\text{H}_{180}\text{O}_{45}\text{N}_{16}\text{P} + 118\text{O}_2 \rightarrow 106\text{CO}_2 + 65\text{H}_2\text{O} + 16\text{NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$		$\delta_Z=2.96$
ξ_N, ξ_P, ξ_C			いずれも1.0
$\eta_N, \eta_P, \eta_C, \eta_I$			$\eta_N=0.6$ $\eta_P=0.6$ $\eta_C=0.0$ $\eta_I=0.6$
$\theta_N, \theta_P, \theta_C, \theta_I$			$\theta_N=0.6$ $\theta_P=0.6$ $\theta_C=0.0$ $\theta_I=0.6$

1) DiToroら(1971)

2) Eckenfelderら(1965)

3) 有賀(1973)

4) 河合ら(1977)

5) 小山(1976)

6) 酒井(1976)

7) 田中(1975)

8) 津田(1972)

9) 津田(1964)

10) 宝月(1974)

11) 水野(1971)

12) 宮内(1977)

13) 吉田(1976)

レーション結果を図3.2.9~10に示す.

北湖水質のシミュレーションについては, 検証用の実測値が琵琶湖大橋におけるものであり, 北湖上層水質の代表値としては問題があること, オーダーが少々違っている項目があるが, それ

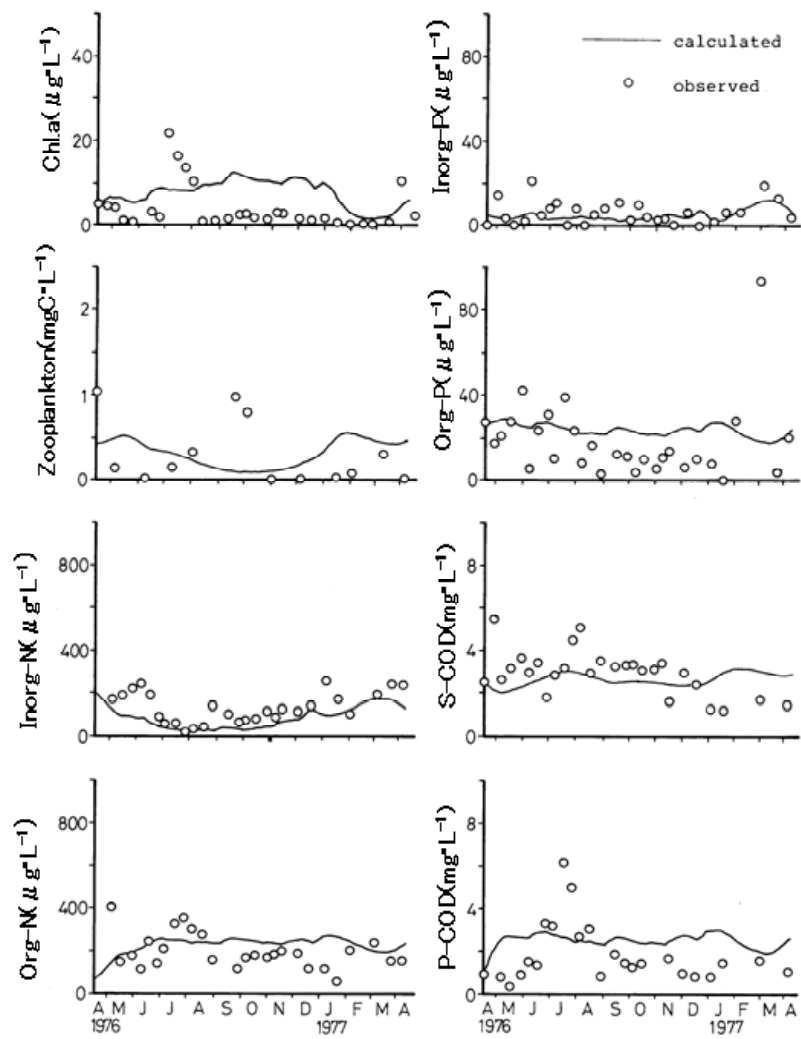


図3.2.9 北湖上層水質シミュレーション結果.

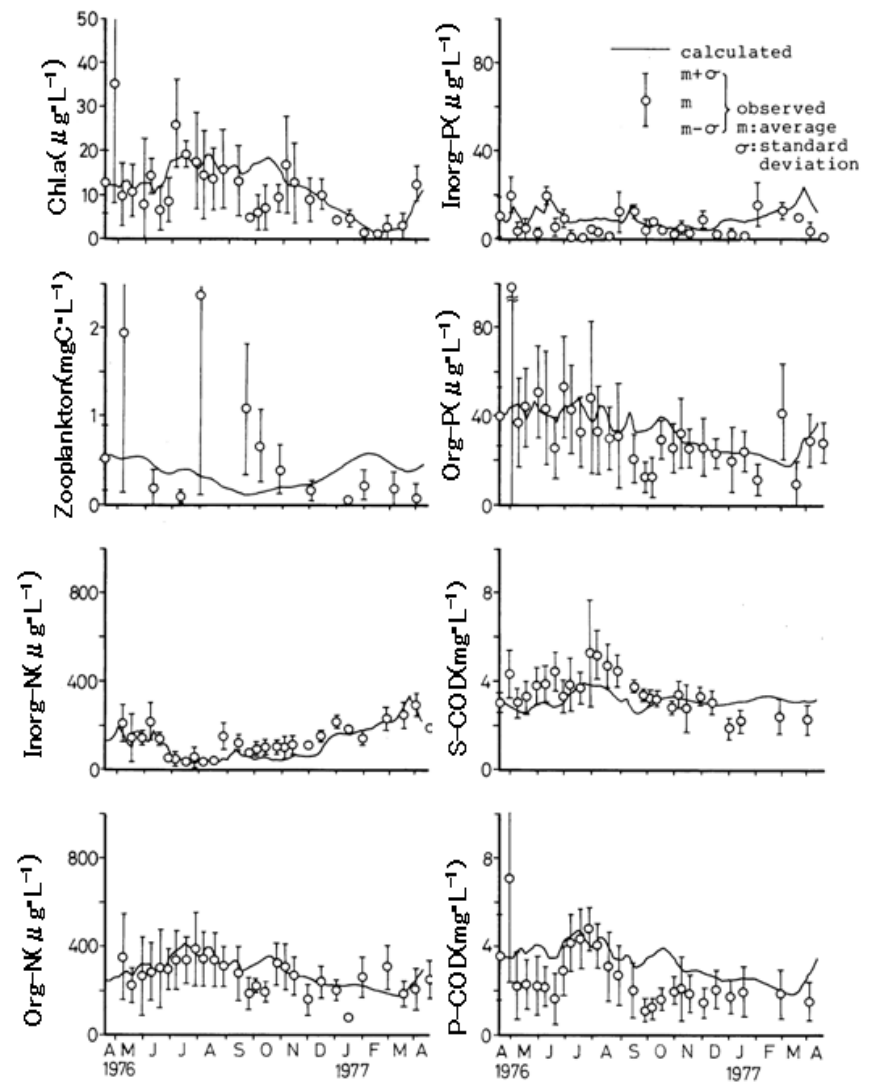


図3.2.10 南湖水質シミュレーション結果.

は集水域や底泥、降水からの汚濁負荷量の推測に問題があること、全体として変動が小さいがそれは北湖上層、下層に二分し、それぞれを完全混合と仮定したためであること、などが指摘できる。しかし、北湖水質は南湖水質の概略的なベースを規定するものと考え、オーダーが実測値と同程度となることを現段階での目標とした。

次に、南湖水質のシミュレーションについての特徴点を列挙すると以下のとおりとなる。

①図3.2.10中の実測値は月2～3回、南湖内14～22地点における実測値の平均および標準偏差であるが、動物プランクトンについては京都市水道局により測定された個体数を炭素換算したものである。平均および標準偏差で評価するのは、平均値が必ずしも南湖水質の代表値を表しているとは限らず、水質の分布も念頭に入れておく必要があるからであり、またモデルによる完全な再現は不可能であり、現段階でのシミュレーションの目標が季節変動の大略的把握であるので、ある一定の範囲を持った水質値との比較、検討でよいとの判断からである。

②完全混合を仮定しているため変動が小さく、プランクトンの突発的なピークには対応できていないが、動物プランクトンを除きオーダーはほぼ合っており、季節的な変動傾向もおおむね表示できた。

③集水域からの負荷の影響も完全混合のため不明瞭であるが、9月をはじめ負荷の大きなピークに対応した湖水質のピークがみられた。

④季節変化が最も明瞭なのはInorg-Nであるが、その変動傾向をよく表示できた。集水域からの負荷は春夏に大きく冬季に小さいが、湖水質ではその逆の傾向を示した。これは一次生産の季節による変化のためである。

⑤動物プランクトンについては調査期間により差があるばかりでなく、炭素量換算の誤差など実測値自体の問題もある。

3.2.3 まとめ

本研究では琵琶湖南湖を例に、富栄養化水域における水質の季節変化を評価するための水質予測モデルの設定と検証を試みた。モデルは数理生態系モデルからなる北湖および南湖水質モデルを中心に、河川および地下水流量を推測するタンクモデル、その汚濁負荷量を推測する汚濁負荷量モデル、琵琶湖の水位および流出流量等を推測する流量モデルの5つのサブモデルから構成され、おのおののモデルについて数式設定を行なった。モデルの検証を、1976年4月から翌年4月までの1年間のデータについて実施した結果、南湖水質のオーダー、季節変動はおおむね表示し得ることを示した。

3.3 湖沼における数理生態系モデルの入力関数およびサブモデルの時・空間的スケールに関する解析

3.3.1 モデルの精度と時・空間的スケール

モデルの時間的、空間的スケールに関する解析を行う前に、この節ではモデルの精度と時間的、空間的スケールの概念について整理しておく。

3.3.1.1 モデルの精度

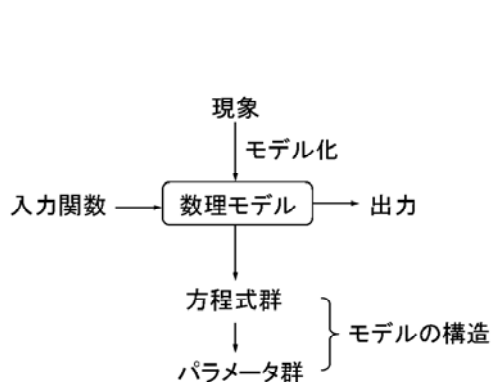


図3.3.1 数理モデルの構成.

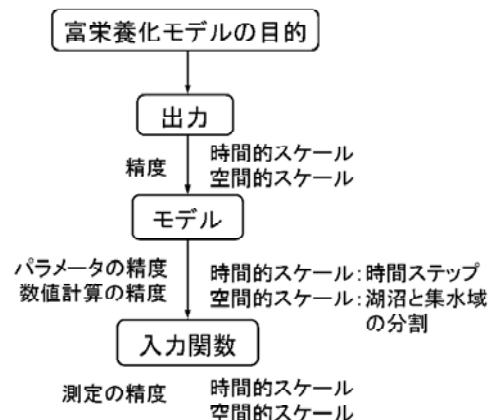


図3.3.2 富栄養化モデルの精度、時間的スケール、空間的スケール.

精度は測定または理論的推定、近似計算などで使用されている概念であり、正確さと精密さを合わせたものであるが、その一方を示す場合もある。例えば、測定値の精度は次のように取り扱われている。測定値 x は一定の確率分布（普通は正規分布）をもつ母集団から抜きとった標本と見なされる。 ξ を真の値、 μ を母平均、 σ を母分散とすると、 $\mu - \xi$ を偏りと呼び、偏りの小さい程度を正確さという。また、測定値のばらつきは σ によってきまり、その程度を精密さという。この正確さと精密さを合わせて精度と呼んでいる（長倉ら，1998；土木学会，1971）。一方、モデルの精度は理論的推定、近似計算の場合に相当するが、モデルによる計算結果の正確さの度合を意味しており、予測精度という用語も使われている。一般に数理モデルの構成を示すと図3.3.1のようである。すなわち、ある現象が定式化され方程式群からなる数理モデルが構築される。現象の再現や予測にあたってはある適当なパラメータ群と入力関数を与えられ、出力を得ることになる。この場合モデルの精度は出力に関する計算値と実測値とから評価がなされる。精度を左右するものとしては現象をモデル化するにあたりどのような要素（要因）から構築したかというモデルの構造が最重要であるが、入力関数の精度（測定の誤差）やパラメータ値の精度（推定の誤差）も精度に影響を与えている。また、数理モデルが連立微分方程式系の場合、差分化して解を求めることが多いが、その場合数値解析の精度、すなわち差分方程式の近似の精度が問題になる。

3.3.1.2 時間的スケール

時間的スケールとは時間的な詳細さの度合を意味するが、入力関数やモデルの構造における時間的スケールもモデルの精度に影響を与える要因として重要である。出力の時間的スケールはモデルの目的に応じて決定される。例えば、モデルの目的が年平均水質の長期予測なのか、季節変化～月変化の予測なのか、日変化の予測なのかにより、出力に求められる時間的スケールが決められる。さらに、モデルの構造に関する時間的スケールについては数値計算のタイムステップをどうとるかという問題があるが、それは出力の予測精度、時間的スケールと数値計算の安定性から決定されるものである。入力関数に関してはモデルの構造に応じて毎日のデータを与えるのか、毎月のデータを与えるのかといった時間的スケールが決定される。

3.3.1.3 空間的スケール

空間的スケールとは空間的な詳細さの度合を意味するが、入力関数やモデルの構造における空間的スケールもモデルの精度に影響を与える要因として重要である。出力の空間的スケールは時間的スケールと同様、モデルの目的に応じて決定される。すなわち、対象水域の代表水質（平均水質）値を得るのか、各水域の水質値を得るのかというようなモデルの目的により、出力の空間的スケールが決定される。モデルの構造に関する空間的スケールとしては、対象水域の分割程度とともに集水域の分割程度も重要である。なぜなら、集水域からの汚濁負荷の流出量や流出のメカニズムが湖沼の水質に大きな影響を及ぼしているからである。これらのモデルの構造に関する空間的スケールは出力の予測精度や空間的スケールに応じて決定される。さらに、入力関数の空間的スケールはモデルの構造に応じて決定される。

以上、モデルの精度と空間的スケールの決定の様子を図3.3.2に示す。なお、モデルがサブモデルから構成されている場合は、最終目的から順に各サブモデルを逆のぼり入力関数まで、各段階で求められる精度と時間的、空間的スケールとを決定することになる。

3.3.2 解析方法

3.2節で構築した数理生態系モデルを解析対象とする。本研究では3.2節でみた時間的スケールと空間的スケールのうち、入力関数の時間的スケールならびに集水域に関するサブモデル（すなわち、タンクモデルと汚濁負荷量モデル）の空間的スケールに焦点をあてる。これらは南湖水質モデルおよび北湖水質モデルにとって計算の与条件となる部分であり、両者の時・空間的スケールを決定する上での判断材料を提供するため、両者の時・空間的スケールがモデルの精度に与える影響を解明する。

3.3.2.1 時間的スケールに関する解析

出力に求められる精度を得るために入力関数の時間的スケールをどの程度にする必要があるのか、その判断材料を得る目的で解析を行なう。解析には、ある1つの入力関数の時間的スケールを変化させてシミュレーションを実行し、各サブモデルの予測精度を評価するという手法を用いる。ただし、検証用の時系列実測データ（真の値）が得られていないサブモデル（タンクモデル、汚濁負荷量モデル）があるので、予測精度による評価のかわりに標準シミュレーションからの変動（感度）で評価することにする。出力 O に関する感度 S は次式で定義する。

$$S=(1/N) \cdot \sum_{i=1}^N |O^i - \bar{O}| / \bar{O} \quad (3.16)$$

ここで、 S :感度、 N :数値計算のステップ数、 O^i 、 \bar{O} : i 番目の計算ステップの出力（添字 S は標準シミュレーションであることを示す）、 \bar{O} :出力の年平均値、である。なお、湖内水質については1年間の感度とともに各季節ごとの感度を算出し、季節変化についても考察することにする。その他の出力については1年間の感度のみを算出する。

3.3.2.2 空間的スケールに関する解析

出力に求められる精度を得るためにサブモデルの空間的スケールをどの程度にする必要があるのか、その判断材料を得る目的で解析を行なう。解析には、サブモデルの空間的スケールを変化させてシミュレーションを実行し、各サブモデルの予測精度を評価するという手法を用いる。ただし、時間的スケールの場合と同様に予測精度のかわりに感度を用いて評価する。

表3.3.1 入力関数の時間的スケール

入力関数	実測値	入力関数の時間的スケールとデータ処理
降水量	日データ	◎毎日(実測値)→毎月(平均値)
日射量	日データ	◎5日毎(平均値)→毎月(平均値)
水温(南湖)	10-30日毎のデータ	◎5日毎(補間値)→毎月(平均値)
水温(北湖)	月データ	◎5日毎(補間値)→毎月(実測値)
珪藻の割合	月データ	◎5日毎(補間値)→毎月(実測値)

◎標準シミュレーションにおける時間的スケール

両水質モデルと流量モデルの空間的スケール(琵琶湖内の水域分割)は、南湖の平均水質を得るという目的と関連したモデル構造上の限界性のため、水域分割のためには琵琶湖内の流動に関して新たな原理を導入しモデルを再構築する必要があるのでここでは取り扱わないことにする。なお、本来サブモデルの空間的スケールに応じて入力関数(この場合降水量)の空間的スケールも変化させる必要があるが、降水量は南湖集水域、北湖集水域それぞれの内部について地域的分布がないとして扱う。

3.3.3 解析結果および考察

3.3.3.1 時間的スケールに関する解析結果および考察

入力関数は珪藻の割合、水温、日射量および降水量の4種類である。降水量はタンクモデル、流量モデルおよび北湖水質モデル・南湖水質モデルの入力関数となっており、汚濁負荷量モデルを含めてすべてのサブモデルの予測精度に影響を与える。珪藻の割合、水温および日射量は北湖水質モデルおよび南湖水質モデルのみの入力関数であり、この2つのサブモデルの予測精度にのみ影響を与える。

表3.3.1に入力関数の時間的スケールを示す。◎を付したのは標準シミュレーションにおける入力関数の時間的スケールである。それをそれぞれ表のように変化させた場合における各サブモデルの予測精度を示したのが図3.3.3のa～dである。図3.3.4～5には入力関数の変化の様子を示す。出力に求められる(あるいは許容される)精度を相対誤差10%(感度0.1に相当)として以下の考察を進める。

まず、珪藻の割合に関して時間的スケールを変化させた場合は最大感度でも0.046(南湖のInorg-P, 春季)で最小値を示している。これは珪藻の割合の季節変化が一時期を除いて滑らかであることと標準シミュレーションで与えた5日毎のデータが実測値を内挿して求めた補間値であることから時間的スケールを変化させても珪藻の割合が大きくは変動しないこと、また珪藻の割合の変化に対しモデルの敏感さが小さいこと(年間を通じ1割の変動があるとした場合の感度は北湖水質に対し、0.004～0.023, 南湖水質に対し0.004～0.027である)に起因している。

次に、水温に関して時間的スケールを変化させた場合についてみると、最大感度は0.056(南湖のInorg-P, 春季)である。水温の場合、年間を通じ1割の変動があるとした場合のモデルの感度は北湖水質および南湖水質それぞれに対し0.032～0.143および0.023～0.139 と大きな値を示す項目もある。しかし、水温の季節変化は珪藻の割合より滑らかであることと標準シミュレーションで与えたデータが珪藻の割合と同様実測値の補間値であることから時間的スケールを変化させても水温は大きくは変動せず、そのため出力の精度に大きく影響するまでには至らない。

日射量に関しては実測値が日データであるので、5日毎のデータも月毎のデータもその平均値を与えている。そのため5日毎のデータではバラツキが見られる。しかし、日射量は大局的には

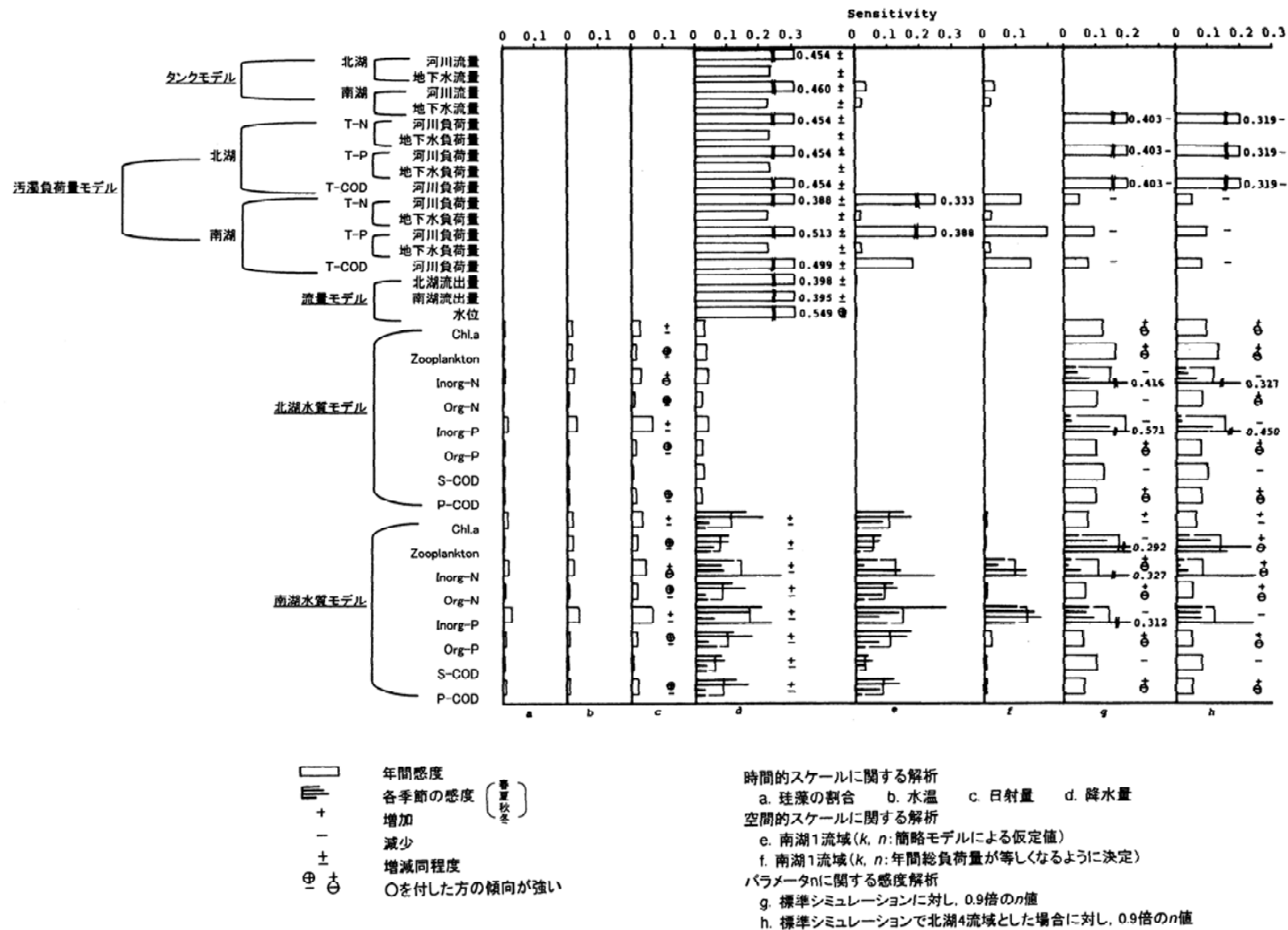


図3.3.3 時間的スケール・空間的スケールに関する解析結果およびパラメータnの感度解析の結果。

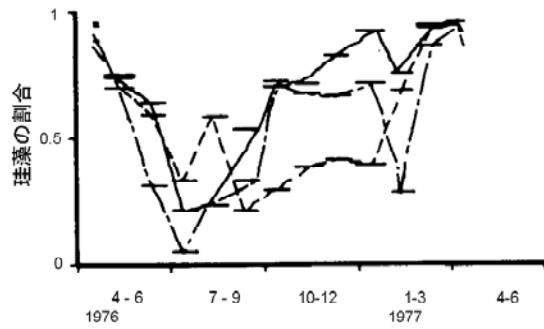


図3.3.4(a) 珪藻の割合の季節変化.

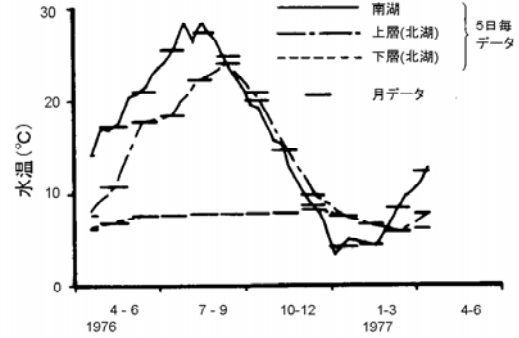


図3.3.4(b) 水温の季節変化.

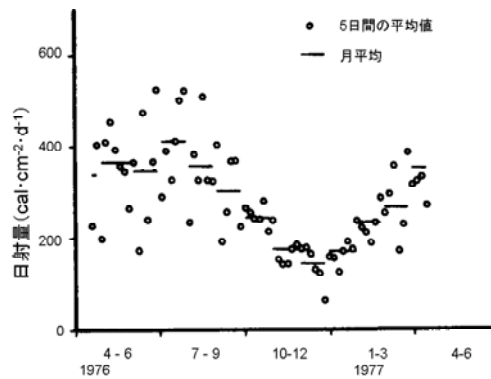


図3.3.4(c) 日射量の季節変化.

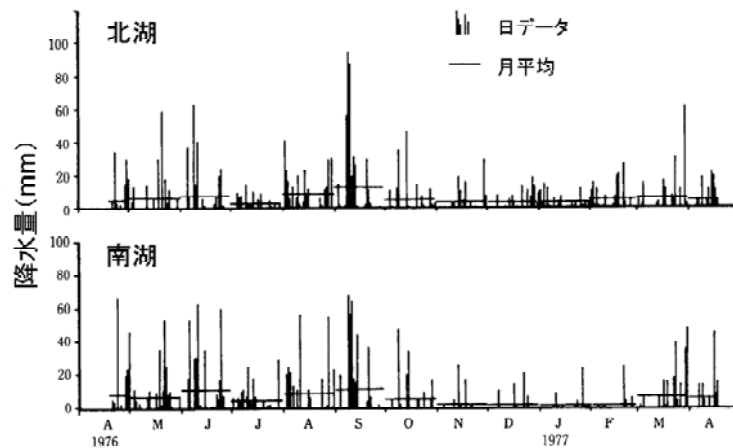


図3.3.5 降水量の変化.

夏季に高く冬季に低いという傾向があることと日射量の変化に対しモデルの敏感さが大きくないこと(年間を通じ1割の変動があったとした場合の感度は北湖水質に対し0.007~0.029, 南湖水質に対し0.010~0.035である)とから, 時間的スケールを変化させても出力を大きく左右することはない. 最大感度は南湖のInorg-Pで年間0.064, 春季0.102であるが, +の変動と-の変動が同程度であることから年平均値は実質的に変化していない. 以上から, 出力に求められる精度を相対誤差10%とすると, 珪藻の割合, 水温および日射量の時間的スケールは1ヶ月で十分である.

降水量は前述したように他の入力関数と異なり, すべてのサブモデルの予測精度に影響を与えるので, 2つの視点から考察を進める. 1つは各サブモデルの予測精度間の関連についての

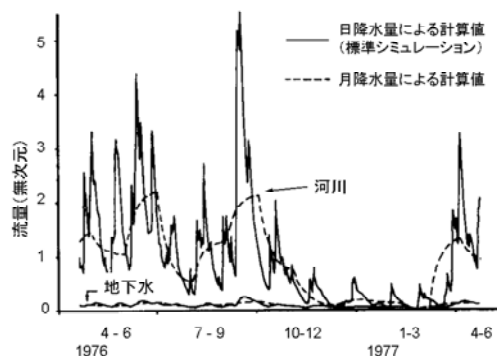


図3.3.6 タンクモデルのシミュレーション結果
(南湖集水域). 各流量は標準シミュレーションの河川流量の年平均値に対する比率で示されている.

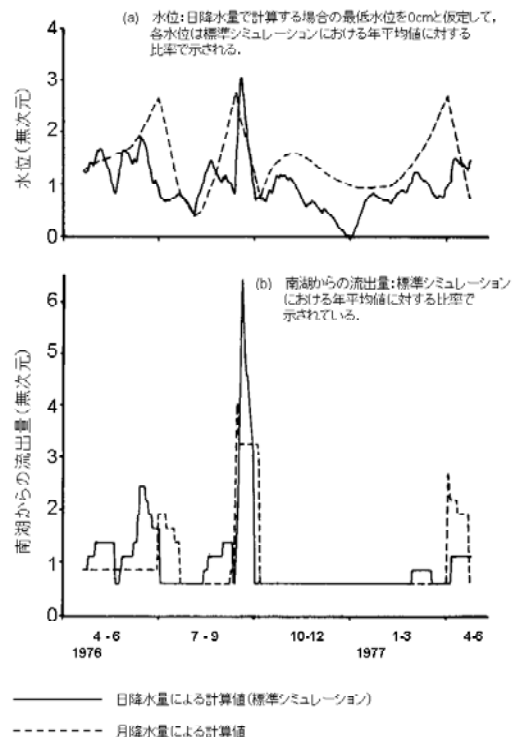


図3.3.7 流量モデルのシミュレーション結果.

視点であり、もう1つは他の入力関数との比較のための北湖と南湖の両水質モデルの予測精度についての視点である。まず第1の視点についてみると、降水量は図3.3.5に見られるように変動が非常に激しいことと降水量の変動に対するモデルの敏感さが大きいことから時間的スケールのとり方により出力が大きく左右される(図3.3.6～8参照)。各サブモデルの感度は図3.3.3dに示されている。タンクモデルの感度は河川流量で0.454～0.460、地下水流量で0.228～0.234と大きな値を示している。流量モデルの感度は北湖流出量・南湖流出量で0.395～0.398、水位で0.549と、流出量では減少傾向、水位では増加傾向を示すという違いはあるが、タンクモデルの感度がほぼそのまま伝達している。汚濁負荷量モデルの感度も河川負荷量0.388～0.513、地下水負荷量0.228～0.234を示し、タンクモデルの感度がほぼそのまま伝達している。しかし、図3.3.6に示されているようにタンクモデル、汚濁負荷量モデルでは月平均降水量を与えることにより変動が平滑化していることと北湖および南湖とも完全混合を基本としていることから、北湖水質モデルおよび南湖水質モデルの感度は他のサブモデルに比べて大きくはない。とくに北湖水質では0.020～0.039を示しいずれの項目も0.04以下と小さい。南湖水質では0.059～0.167であり、Inorg-Pでの0.167、Inorg-Nでの0.139、Chl.aでの0.111がやや大きな感度を示している。このように流量モデル、汚濁負荷量モデル、さらにはタンクモデルの感度は北湖水質モデルへは1/10程度、南湖水質モデルへは1/4～1/3程度となって伝達している。したがって、タンクモデルの精度が南湖水質モデルに比べ3～4倍悪くても、モデルの最終的な目的である南湖水質モデルの精度は保たれることになる。

一方、第2の視点についてみると、北湖水質モデルおよび南湖水質モデルの年間感度は第1の視点で見たとおり南湖で大きな値を示しており、季節的にも0.267(Inorg-N, 冬季)という感度が

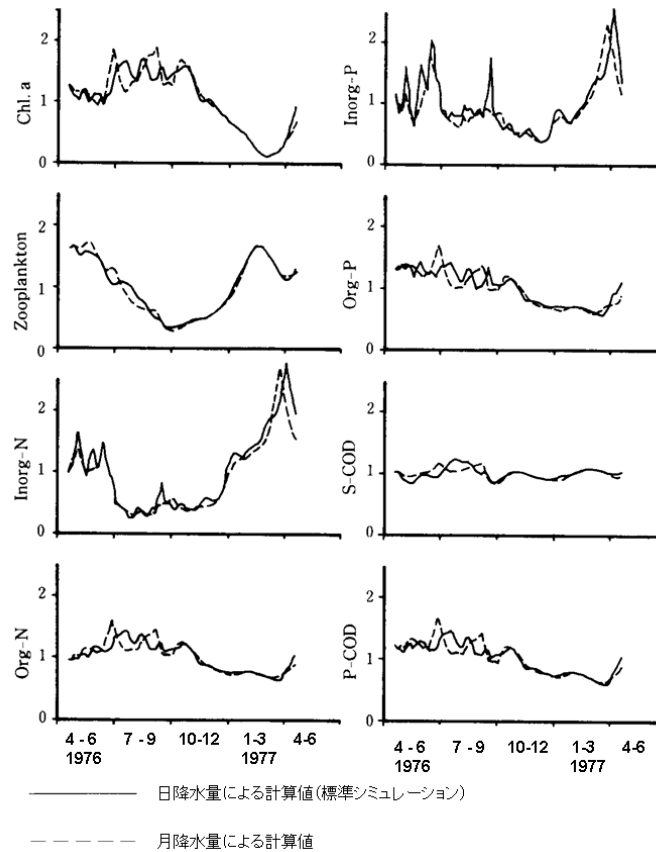


図3.3.8 南湖水質モデルのシミュレーション結果. 各濃度は標準シミュレーションの年平均値に対する比率で示されている.

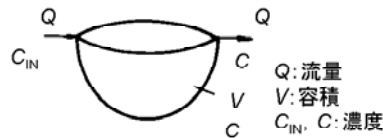


図3.3.9 滞留時間と入力関数の時間的スケールとの関係を解析するための簡略なモデル.

見られる. したがって, 南湖水質モデルに求められる予測精度を相対誤差10%とすると降水量の時間的スケール1ヶ月は過大である. さらに詳細に見るならば, ピークの出現時期が1ヶ月程度ずれる場合も見られる. 南湖と北湖の相違は珪藻の割合, 水温および日射量の場合にも共通しているが, これは滞留時間の相違によるものである. ここで滞留時間と入力関数の時間的スケールとの関係を検討するため簡単なモデルを考えてみる. 図3.3.9に示すように容積 V の湖(完全混合と仮定)に流量 Q , 濃度 C_{IN} で流入があり, 流量 Q , 濃度 C で流出しているモデルを考える. 物質収支式は,

$$d(C \cdot V)/dt = Q (C_{IN} - C) \quad (3.17)$$

で示される. (3.17)式を, Q , V が一定, C の初期値 C_0 がとして解くと,

$$C = C_0 \exp(-t/T) + (1/T) \exp(-t/T) \int_0^t \exp(t/T) \cdot C_{IN} dt \quad (3.18)$$

となる. ここで, t は時間, T は滞留時間(V/Q)である. 入力関数(C_{IN})の変動が滞留時間との関係で

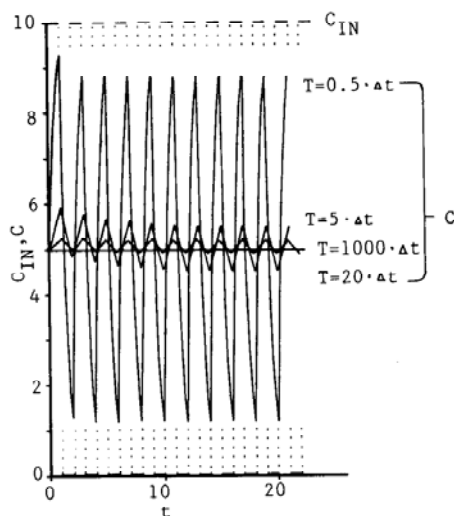


図3.3.10 C_{IN} と C の変化.

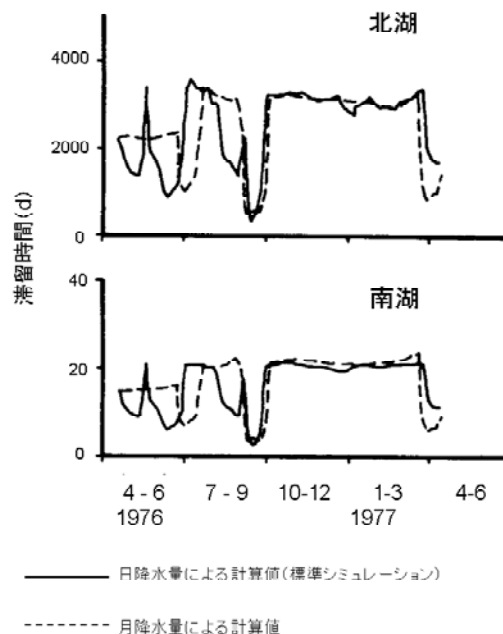


図3.3.11 南湖と北湖の滞留時間の変化.

出力(C)にどう伝達するか見るため Δt 時間毎に変動する(0または10の値をとる) C_{IN} を与え、 C を求めたのが図3.3.10である. 入力関数の変動10に対して出力の変動は、 $T=0.5 \cdot \Delta t$ の場合7.7, $T=5 \cdot \Delta t$ の場合1.0, $T=20 \cdot \Delta t$ の場合0.3, $T=1000 \cdot \Delta t$ の場合0.0を示しており、 $T/\Delta t$ が小さくなるに従い変動が激しく伝達するようになる. したがって、 $T \leq 5 \cdot \Delta t$ (滞留時間が入力関数の時間的スケールの5倍以下) の場合、出力の変動は入力関数の変動の10%以上となり注意が必要である. 図3.3.11に南、北湖の滞留時間の変動を示す. 北湖では約300～3500日の範囲にあるため、日降水量を与えた場合は $300 \leq T/\Delta t \leq 3500$ 、月降水量を与えた場合は $10 \leq T/\Delta t \leq 120$ となり、出力に大差はない. しかし、南湖では滞留時間が約2～24日であるため、日降水量を与えた場合は $2 \leq T/\Delta t \leq 24$ 、月降水量を与えた場合は $2/30 \leq T/\Delta t \leq 24/30$ となり、降水量の時間的スケールが出力に大きな影響を及ぼしている. このように、入力関数の変動が大きく、その入力関数に対するモデルの敏感さが大きい場合は、滞留時間を考慮して $T \geq 5 \cdot \Delta t$ 程度となるよう時間的スケールを決定する必要がある.

3.3.3.2 空間的スケールに関する解析結果および考察

表3.3.2にサブモデルの空間的スケールを示す. 解析の結果を前出の図3.3.3eに示す. 南湖集水域を1流域とした場合、水量に関するサブモデルの感度はいずれも小さく、タンクモデルでは河川流量で0.033および地下水流量で0.020,ならびに流量モデルでは北湖流出量・水位で0.002, 南湖流出量で0.000を示しており、空間的スケールはとくに問題とならない. しかし、質に関するサブモデルでは汚濁負荷量モデルで河川負荷量の感度が0.178～0.388を示し、その結果として南湖水質モデルでも年間感度で0.030～0.147, 季節的には春季の $Inorg-P$ で0.285というように大きな変動を生じている. これは南湖集水域を1流域として扱うため河川流量 Q が大きくなるのに対し、汚濁負荷量モデル $L=kQ^n$ の構造から Q が指数関数的に汚濁負荷量 L を規定するためである. したがって、汚濁負荷量モデルの予測精度、言い換えれば k , n 値にどのようなデータを与えるかが

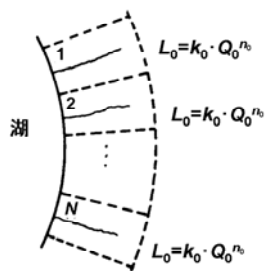


図3.3.12 集水域の簡略モデル.

表3.3.2 サブモデルの空間的スケール.

サブモデル	空間的スケール
水量収支モデル(南湖)	◎1ボックス
水量収支モデル(北湖)	◎2ボックス(上層, 下層)
水量収支モデル(水位, 南湖流出量)	◎1ボックス(南湖, 北湖に対して)
水量収支モデル(北湖流出量)	◎1ボックス(南湖に対して)
汚濁負荷量モデル(南湖)	◎23流域 →1流域
汚濁負荷量モデル(北湖)	◎1流域 →4流域
タンクモデル(南湖)	◎23流域 →1流域
タンクモデル(北湖)	◎1流域 →4流域

表3.3.3 汚濁負荷量モデルの k , n 値(南湖集水域).

	T-N	T-P	T-COD
23流域の平均値	$L=169Q^{1.00}$	$L=22.1Q^{0.859}$	$L=455Q^{0.903}$
簡略モデルによる仮定値	$L=169Q^{1.00}$	$L=34.4Q^{0.859}$	$L=617Q^{0.903}$
総汚濁負荷量が等しいとして決定した	$L=253.5Q^{1.00}$	$L=55.25Q^{0.859}$	$L=728Q^{0.903}$

モデル全体の予測精度にとって重要である. 本解析のように各小流域毎に k , n 値が求められていて流域を統合して扱う場合, k , n 値をどう決定すればよいのか. 本解析では簡単なモデルを考えて決定した. すなわち, 図3.3.12に示すように流域面積の等しい N 流域があり, 同一降雨に対して同じように流出すると仮定すると, 各流域に対して同じ式

$$L_0 = k_0 Q_0^\mu \quad (\text{ただし, } \mu = n_0) \quad (3.19)$$

が成り立つ. 全流域に対する汚濁負荷量式を

$$L_T = k_T Q_T^\nu \quad (\text{ただし, } \nu = n_T) \quad (3.20)$$

とし,

$$L_T = N \cdot L_0, \quad Q_T = N \cdot Q_0 \quad (3.21)$$

を代入して変形すると

$$L_0 = k_T N^{\nu-1} Q_0^\nu \quad (3.22)$$

となる. (3.19), (3.22)式が常に成り立つには,

$$k_0 = k_T \cdot N^{\nu-1}, \quad n_0 = n_T \quad (3.23)$$

となる. よって流域を統合して扱う場合,

$$k_T = k_0 \cdot N^{1-\nu}, \quad n_T = n_0 \quad (3.24)$$

として, k_T , n_T が求められる. 実際には各流域面積は等しくなく k_0 , n_0 も異なるので k_0 , n_0 として平均値を用い, k_T , n_T を決定した. このようにして求めた k , n 値を表3.3.3に示す. しかし, 求めた k , n 値は種々の仮定の下に推定したものであるため, シミュレーション結果には前述のように大きな変動が生じている. そこで, 年間総負荷量が空間的スケールを変化させても同一となるよう k 値を求め(表3.3.3参照), 解析した結果が前出の図3.3.3fである. 汚濁負荷量モデルの感度は河川負荷量で0.115~0.197と0.35~0.81倍となっているにすぎないが, 南湖水質モデルの感度はInorg-Nでの0.093(0.76倍)およびInorg-Pでの0.132(0.90倍)を除くと0.003~0.021(0.05~0.20倍)を示し, 精度は良くなっている.

北湖集水域を4流域とした場合は, 汚濁負荷量モデルの n 値が1.0であるため, シミュレーション結果に変化はない. しかし, 前出の図3.3.3gに示すようにパラメータ n の感度解析では, 汚濁負荷

量モデルにおいて河川負荷量の感度が南湖で0.050～0.096であるのに対し、北湖では0.403を示している。これは南湖集水域では23流域に分割しているのに対し、北湖集水域では分割せず1流域としたため Q が非常に大きな値となり、 n の変化に対してモデルが非常に敏感になっているためである。その結果北湖水質モデルでも年間感度で0.099～0.167、季節的には冬季のInorg-Pで0.571というように大きな感度を示している。さらに、その影響が南湖水質モデルにも及んでおり年間感度で0.061～0.170を示している。そこで、北湖集水域を4分割して n の感度解析を行なってみると、前出の図3.3.3hに示すように汚濁負荷量モデルの感度が北湖の河川負荷量で0.319(0.79倍)、北湖水質モデルの感度が0.077～0.151(0.77～0.79倍)、南湖水質モデルの感度が0.048～0.134(0.77～0.80倍)を示し、小さくなっていることがわかる。

以上のように、集水域の分割・統合においては汚濁負荷量モデルの取扱い(k , n 値の決定)が重要となる。 $L=k \cdot Q$ という簡単な負荷量表示式でもすべての河川流域に対して求めるには多大な労力が必要であり、現実には何らかの形で簡略化が行なわれ、流域の統合がなされる。その場合シミュレーション結果の安定性という観点から流域の分割・統合の程度を決めるとともに、年間総負荷量について他の方法(例えば原単位法)で求められた汚濁負荷量と比較するなどしてより信頼のおけるモデルとすることが必要である。

3.3.4 まとめ

モデルの精度はそのモデルで得ようとする情報の性格、言い換えればモデルの目的に応じて決まるものである。モデルがサブモデルから構成されている場合はモデル全体の精度を得るためサブモデル間の精度の統一が必要になる。この精度の統一というのはサブモデル間の精度の一致を意味するのではなく、モデル全体への影響の度合が同程度となるよう各サブモデルごとに適切な精度が決定されることを意味する。したがって、全体への影響の度合が大きいサブモデルでは精度が高められる必要があるが、そうでない場合は精度が必ずしも高い必要はない。各サブモデルの精度が決まればそれに応じて入力関数の精度も決定される。本研究はモデルの精度に影響を与える時間的、空間的スケールの決定をより客観的なものとするためその判断材料を提供することを目的としており、琵琶湖南湖を対象に開発した富栄養化モデルの入力関数および集水域のサブモデルという湖沼水質モデルの計算の与条件となる部分に関する時間的、空間的スケールに焦点をあて解析を行なった。解析は時間的スケール、空間的スケールを変化させてシミュレーションを実行し、各サブモデルの予測精度を評価するという手法を用いた。ただし、時系列実測データが得られていないサブモデルがあるので、予測精度による評価のかわりに標準シミュレーションからの変動(感度)で評価した。得られた結論を要約すると以下のとおりである。

①珪藻の割合、水温および日射量の時間的スケールを5日から1月に変化させても、北湖水質および南湖水質の予測精度への影響は最大感度でも0.046～0.064というように小さい。これはこれらの入力関数の季節変化が滑らかであるかまたはモデルが敏感でないかという理由による。よって、出力に求められる精度を相対誤差10%とすると、これらの入力関数の時間的スケールは1月で十分である。

②降水量は時間変化が大きくモデルも敏感であるため時間的スケールを変化させた場合精度への影響は大きい。しかし、サブモデルによって影響は異なり、流量モデル、汚濁負荷量モデルで感度が0.228～0.549とタンクモデルの感度がそのまま伝達しているのに対し、北湖水質モデルでは1/10程度、南湖水質モデルでは1/4～1/3程度となって伝達している。したがって、タンクモデ

ルの予測精度は南湖水質モデルにくらべ3～4倍悪くてもよい。また、南湖水質モデルに求められる予測精度を相対誤差10%とすると降水量の時間的スケールは1月では過大である。

③入力関数の時間的スケールが精度に与える影響は北湖より南湖の方が大きい。これは滞留時間の相違によるものであるが、簡略化したモデルによると $T \leq 5 \cdot \Delta t$ (滞留時間が入力関数の時間的スケールの5倍以下)の場合、出力の変動は入力関数の変動の10%以上となる。

④南湖集水域を23流域から1流域に変化させた場合精度に与える影響は、水量に関するサブモデルでは感度が0.000～0.033と小さく問題にはならなかったが、水質に関するサブモデルでは汚濁負荷量モデルで河川負荷量の感度が0.178～0.388、その結果として南湖水質モデルの感度が0.030～0.147と大きな影響を示した。汚濁負荷量モデルの k 、 n 値を年間総負荷量が等しくなるように決定した解析では、汚濁負荷量モデルの感度が河川負荷量で0.35～0.81倍、南湖水質モデルではInorg-Nでの0.76倍、またInorg-Pでの0.90倍を除くと0.05～0.20倍を示し、精度は良くなった。また、汚濁負荷量モデルのパラメータ n の感度解析では、河川負荷量の感度が南湖集水域(23流域に分割)で0.050～0.096であるのに対し、北湖集水域では1流域とした場合で0.403、4流域とした場合で0.319を示した。したがって、集水域の空間的スケールの決定では汚濁負荷量モデルの精度(k 、 n 値の決定)が重要であり、シミュレーション結果の安定性から流域の分割・統合の程度を決めるとともに、年間総負荷量について他の方法(例えば原単位法)での算出値と比較するなどしてより信頼のおけるモデルとすることが必要である。

3.4 結言

本章では生活環境汚染物質の湖沼における挙動を表現する水質予測モデルに関する研究をとりまとめた。3.2節では琵琶湖南湖を例に、富栄養化水域における水質の季節変化を評価するための水質予測モデルの設定と検証を試みた。モデルは数理生態系モデルからなる北湖および南湖水質モデルを中心に、河川と地下水の流量を推測するタンクモデル、その汚濁負荷量を推測する汚濁負荷量モデル、琵琶湖の水位ならびに流出流量等を推測する流量モデルの5つのサブモデルから構成され、おのおののモデルについて数式設定を行なった。北湖および南湖水質モデルでは栄養塩を摂取して光合成により増殖する植物プランクトンを中心に据えた。また、富栄養化現象がプランクトンの増殖という有機汚濁の原因でもあることからCODも対象水質とした。さらには湖沼の水質が流入負荷量の変動に大きく影響されることを考慮して、集水域における汚濁負荷量モデルを、タンクモデルと組み合わせた流送能力型汚濁流出モデルで表現した。モデルの検証を1年間のデータについて実施した結果、南湖水質のオーダー、季節変動はおおむね表示し得ることを示した。

3.3節では、モデルの精度に影響を与える時間的、空間的スケールの決定をより客観的なものとするため、その判断材料を提供することを目的とした。そのため、3.2節で構築した数理生態系モデルの入力関数および集水域のサブモデルという湖沼水質モデルの計算の与条件となる部分に関する時間的、空間的スケールに焦点をあて解析を行なった。解析は時間的スケール、空間的スケールを変化させてシミュレーションを実行し、各サブモデルの予測精度を、感度で評価するという手法を用いた。得られた結論を要約すると以下のとおりである。

①珪藻の割合、水温および日射量の時間的スケールを5日から1月に変化させても、北湖水質

および南湖水質の予測精度への影響は小さかった。出力に求められる精度を相対誤差10%とすると、これらの入力関数の時間的スケールは1月で十分であった。

②降水量は時間変化が大きくモデルも敏感であるため、時間的スケールを変化させた場合精度への影響は大きかった。しかし、サブモデルによって影響は異なり、流量モデルまた汚濁負荷量モデルにはタンクモデルの大きな感度がそのまま伝達したのに対し、北湖水質モデルでは1/10程度、南湖水質モデルでは1/4～1/3程度となって伝達した。したがって、タンクモデルの予測精度は南湖水質モデルに比べ3～4倍悪くてもよい。また、南湖水質モデルに求められる予測精度を相対誤差10%とすると降水量の時間的スケールは1月では過大であった。

③入力関数の時間的スケールが精度に与える影響は北湖より南湖の方が大きかった。これは滞留時間の相違によるものであるが、簡略化したモデルによると $T \leq 5 \cdot \Delta t$ (滞留時間が入力関数の時間的スケールの5倍以下)の場合、出力の変動は入力関数の変動の10%以上となった。

④南湖集水域を23流域から1流域に変化させた場合精度に与える影響は、水量に関するサブモデルでは感度が小さく問題にはならなかったが、水質に関するサブモデルでは汚濁負荷量モデルでの河川負荷量の感度、その結果として南湖水質モデルの感度が大きくなった。汚濁負荷量モデルの k 、 n 値を年間総負荷量が等しくなるように決定した解析では、汚濁負荷量モデルの河川負荷量も南湖水質モデルも精度が改良された。

⑤汚濁負荷量モデルのパラメータ n の感度解析では、河川負荷量の感度が南湖集水域(23流域に分割)で0.050～0.096であるのに対し、北湖集水域では1流域とした場合で0.403、4流域とした場合で0.319を示した。したがって、集水域の空間的スケールの決定では汚濁負荷量モデルの精度(k 、 n 値の決定)が重要であり、シミュレーション結果の安定性から流域の分割・統合の程度を決めるとともに、年間総負荷量について他の方法(例えば原単位法)での算出値と比較するなどしてより信頼のおけるモデルとすることが必要である。

3.5 参考文献

- DiToro D.M., O'Connor D.J. and Thomann R.V.(1971)A dynamic model of the phytoplankton population in the Sacramento-San Joaquin delta, *Advances in Chemistry Series*, No.106, pp.131-180.
- Eckenfelder W.W.Jr and O'Conner D.J.(岩井重久訳)(1965)廃水の生物学的処理, コロナ社.
- 有賀祐勝(1973)水界植物群落の物質生産Ⅱ, 生態学講座8, 共立出版.
- 海老瀬潜一・宗宮功・大楽尚史(1978, 1979)市街地河川流達負荷量変化と河床付着性生物群 (1), (2), 用水と廃水, Vol.20, No.12, pp.17-29, Vol.21, No.2, pp.45-53.
- 海老瀬潜一・宗宮功・平野良雄(1979)タンクモデルを用いた降雨時流出負荷量解析, 用水と廃水, Vol.21, No.12, pp.46-56.
- 奥川光治・能登勇二・安田正志(1982)農村域小河川における汚濁負荷量の流出解析, 第18回衛生工学研究討論会講演論文集, pp.271-276.
- 河合泰治・浮田正夫・中西弘(1977)底泥からの窒素, リンの溶出機構について, 土木学会第32回年次学術講演会講演概要集第2部, pp.642-643.
- 環境庁水質保全局水質管理課(1980)富栄養化防止のためのOECD「浅水湖および貯水池」プ

プロジェクト最終報告(Ⅰ)～(Ⅵ), 公害と対策, Vol.16, No.5, No.7-8, No.10-12, pp.465-472, pp.682-691, pp.731-741, pp.974-983, pp.1078-1085, pp.1160-1167.

京都大学工学部衛生工学科水質工学研究室(1979)琵琶湖の有機性汚濁解析.

公害対策技術同友会(1980)国際シンポジウム「湖沼の富栄養化問題」特集, 公害と対策, Vol16, No.12, pp.1135-1159.

小山忠四郎(1976)湖沼における浄化作用(Ⅰ), 用水と廃水, Vol.18, No.3, pp.12-20.

酒井彰(1976)酸化池における生物量と水質変化, 京都大学修士論文.

滋賀県(1975)環境白書.

滋賀大学琵琶湖研究所(1974)びわ湖Ⅰ 自然をさぐる, 三共出版.

菅原正巳(1973)琵琶湖流域の流出解析について, 水理科学, No.89, pp.1-41.

田中敏博(1975)水質に及ぼす底泥の影響に関する基礎的研究, 京都大学修士論文.

津田松苗(1964)汚水生物学, 北隆館.

津田松苗(1972)水質汚濁の生態学, 公害対策技術同友会.

土木学会(1977)琵琶湖の将来水質に関する調査報告書昭和46年度.

土木学会(1978)琵琶湖の将来水質に関する調査報告書昭和47年度.

土木学会監修(1971)土木用語辞典, 技報堂・コロナ社, p.601.

土木学会(1999)水理公式集, pp.583-584.

長倉三郎・井口洋夫・江沢洋・岩村秀・佐藤文隆・久保亮五編(1998)岩波理化学辞典第5版, 岩波書店, p.477.

永島鉄雄(1977)中ノ井川流域における汚濁物質の流達の現状と対策について, 京都大学修士論文.

宝月欣二(1974)水界生態系, 生態学講座3, 共立出版.

松尾友矩(1999)モデルによる計算環境工学あるいは理論環境工学の薦めー蓄積される研究成果のために, 土木学会論文集, No.622/VII-11, pp.1-14.

水野寿彦(1971)池沼の生態学, 築地書館.

宮内潔・末石富太郎・盛岡通(1977)底泥からの栄養塩類溶出に関する二, 三の考察, 土木学会第32回年次学術講演会講演概要集第2部, pp.640-641.

吉田陽一(1976)自然水域における植物プランクトンの増殖率, 微生物の生態3, 東大出版, pp.41-55.

第4章 大気由来有害化学物質の降下量に関する研究

4.1 緒言

本章と次章では大気由来の有害有機化学物質の一つとして多環芳香族炭化水素(PAHs)を取りあげるとともに変異原性についても注目して、水環境における挙動の解明を行なう。

一般に、有機化合物は微量でも生物の体内に蓄積され、毒性を発現する可能性があるため、有害な有機微量汚染物質による人の健康への影響と生態系への影響が近年とくに懸念されている。PAHsはおもに石油、石炭など化石燃料や木材、廃棄物の燃焼等に伴って大気中に放出されるため、有機微量汚染物質の中でも広く大気や降水、土壌などから検出される物質である。しかも、その一部や誘導体には発ガン性や変異原性(常盤,1992)、内分泌攪乱性があることが指摘されたり、疑われたりしているものがあり、環境中での動態を評価することが重要な課題となっている。降水や降下塵(乾性降下物)など大気降下物は大気汚染物質の陸域および水域への流入経路であり、大気降下物中のPAHsの含有特性と降下量を解明することが必要である。

欧米における調査研究例(Quaghebeur and Czuczwa, 1983; Leuenbergerら,1988; Levsenら,1991; Brunら,1991; Leister and Baker,1994; Kissら,2001)を見ると、降水中のPAHs濃度は $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}\sim\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ のオーダーであり、化石燃料消費量を反映して冬季に高く夏季に低い傾向を示すことが、また、PAHs降下量は $10\sim10^3\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ 程度と報告され、降水量の多寡に影響されることが指摘されてきた。

本論文では、次節4.2で本研究で採用したPAHsの分析法と変異原性試験の方法について述べた後、4.3節で富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで実施した降水と乾性降下物それぞれに関する詳細調査の結果をまとめ、降水中のPAHs濃度、その季節変化特性と気象条件の影響、溶存態と懸濁態への分配の特徴、降水の変異原性の季節変化とそのPAHsとの関連、降水と乾性降下物によるPAHs降下量と組成について解明した。その結果、とくに冬季におけるPAHs降下量の顕著な増大が特徴であった。その原因として冬季における化石燃料消費量の増加と東アジア諸国からの長距離輸送、夏季におけるPAHsの光変換による減少などが考えられた。そこで4.4節では、冬季における降下量の増大の原因を明らかにすることを目的として、北陸地方から東海地方に至る調査地点で、2003年から2005年までの2回の冬季において、デポジットゲージによる大気降下量に関して実施した調査結果についてまとめ、PAHs大気降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明した。

4.2 分析方法

4.2.1 サンプルの前処理

水試料中のPAHsの分析および Ames test ではグラスファイバーフィルター(ADVANTEC製, GB-140, 捕留粒子径 $0.4\mu\text{m}$)で濾過して分画した溶存態(Sol)ならびに懸濁態(Part)のサンプルについて、原則として以下の前処理(図4.2.1参照)をしたのち分析を行なった。ただし、以下の前

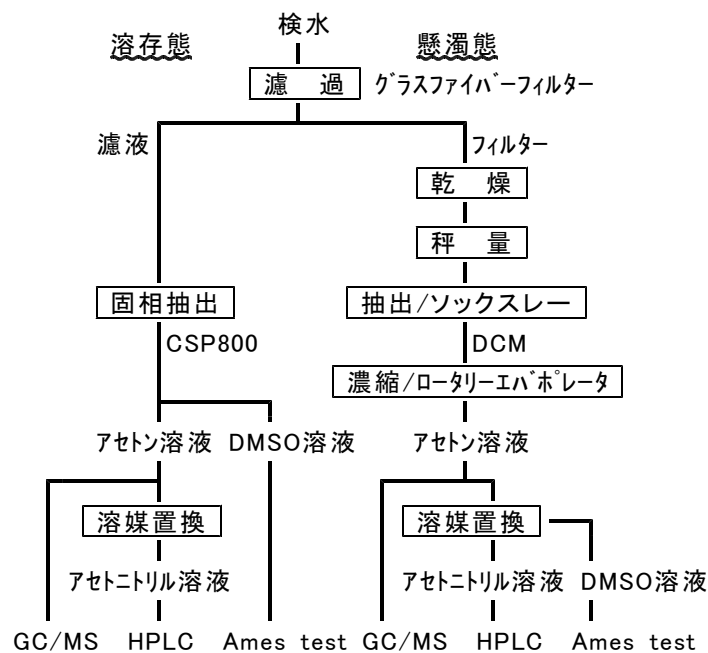


図 4.2.1 水試料の前処理.

処理はPAHsの分析も Ames test も実施する場合であり、PAHsのみの分析のとき、あるいは Ames test のみのときは適宜省略した。

溶存態サンプルは Ames test 用に4L(硫酸(1+100)でpH2に調整)、PAHs分析用に8Lをそれぞれ Waters製の Sep-pak plus CSP800カートリッジで固相抽出を行ない、前者はジメチルスルホキシド(DMSO)で脱離し2mLに、後者はアセトンで脱離し4mLに定容した。アセトン溶液のうち2mLは揮散防止剤として50 μ LのDMSOを加えて窒素気流下、40～50℃でアセトンを蒸発させたのち、アセトニトリルで2mLとした。一方、懸濁態サンプルとして試料水(大気降下物では全量、降水・屋根流出雨水その他では12L)を濾過したグラスファイバーフィルターは乾燥(真空凍結乾燥または冷蔵庫内のシリカゲルデシケータによる乾燥)後、ジクロロメタン(DCM)でソックスレー抽出した。抽出液は硫酸ナトリウムのカラムで脱水後、ロータリーエバポレータを使用し45℃で減圧せずに濃縮し、DCMまたはアセトンにより6mLに定容した。そのうち2mLは溶存態サンプルの場合と同様にアセトニトリルに溶媒置換した。さらにDCMまたはアセトン溶液2mLを同様にDMSO溶液とした。このようにして得られた溶存態ならびに懸濁態サンプルのアセトンまたはDCM溶液、アセトニトリル溶液、DMSO溶液をそれぞれGC/MS、HPLC、Ames testの分析に供した。サンプルの濃縮倍率は最低2000倍となるようにした。

土壌、底質試料は風乾、真空凍結乾燥機または冷蔵庫内のシリカゲルデシケータにより乾燥した後、軽くすりつぶし、よく混合し、試料1～2gを秤りとり、DCMでソックスレー抽出を行なった。以下、水試料の懸濁態と同様である。プランクトン試料も乾燥後、水試料の懸濁態と同様の前処理をした。貝類(オオタニシ)は貝殻を取り除き、内臓と身(筋肉)を乾燥後、水試料の懸濁態と同様の前処理をした。貝類は濃縮しアセトン溶液とした後、Waters製 Sep-Pak Plus Silica カートリッジを使用し、クリーンアップを行なった。

なお、使用したアセトン、DCM、硫酸ナトリウム、さらに固相抽出カートリッジの活性化に使用するエタノール、酢酸エチルは残留農薬分析用を使用した。また、アセトニトリルはHPLC用を、DMSOは生化学用を使用した。また、採取したサンプルは冷蔵庫で保存するとともに、溶存態サンプルの固相抽出までと懸濁態、土壌、底質サンプルの乾燥までの前処理はサンプル採取後できるだけ速やかに行なった。乾燥した土壌、底質は5℃の冷蔵庫で、また乾燥したグラスファイバーフィルターは-20℃の冷凍庫で、前処理後の濃縮サンプルは冷凍庫において-20℃(GC/MS, HPLC用サンプル)または-80℃(Ames test用サンプル)で保存した。

4.2.2 PAHsの分析

PAHsはGC/MS-SIM法により低分子量の8成分(Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Anthracene, Phenanthrene, Fluoranthene, Pyrene)を、また蛍光検出HPLCを用いてアセトニトリル-水によるグラディエント法で高分子量の10成分(Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Benzo[e]pyrene, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Coronene)を分析した。以下ではそれぞれNPT, ACNL, ACNT, FLRN, ANT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRS, BeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBahA, CRNと略記する。

使用したGC/MSは島津製作所製のGC-14A/QP-1100WAまたはGCMS-5050A, キャピラリーカラムはJ&W Scientific製のDB-5(長さ30m×内径0.249mm)である。注入口温度は250～300℃, インターフェース温度は280℃であり, 昇温プログラムは50℃で2分間保持, 30℃・min⁻¹で170℃まで昇温, 10℃・min⁻¹で230℃まで昇温, 5℃・min⁻¹で300℃まで昇温, 300℃で26分間保持とした。キャリアーガスはHe(純度99.999%以上), 試料注入法はスプリットレス(パージオフ1.5min)とした。また, 内部標準物質としてNaphthalene-d₈, Anthracene-d₁₀, Pyrene-d₁₀を使用した。

使用したHPLCは島津製作所製のLC-VPシリーズ, 分析カラムはVydac製の201TP54(長さ250mm×直径4.6mm)である。グラディエントはアセトニトリル:水比を80:20(0分)から100:0(40分)まで変化させ, さらに75分まで100:0を維持した後, 10分間80:20とした。蛍光光度計の励起/蛍光波長は270/390nm(BaA, CRS), 285/415nm(BeAP, BkF, BaP, BeP), 295/415nm(BghiPRL, DBahA), 345/440nm(I123cdP), 300/445nm(CRN)とした。

なお, サンプルの前処理, 分析におけるPAHsの回収率は成分によって異なり, 固相抽出法で85～100%, ソックスレー抽出法で74～100%であり, 回収率による補正は行なっていない。また, GC/MSとHPLCの分析値の変動係数は1.6～12%程度である。

4.2.3 Ames test の方法

Ames test は「衛生試験法・注解」(日本薬学会, 1990)に基づき, S9mix添加(+S9mix), 無添加(-S9mix)の両条件で, *Salmonella typhimurium* TA98およびTA100株を用いたプレインキュベーション法により行なった。したがって, 試験条件はTA98/-S9mix, TA98/+S9mix, TA100/-S9mix, TA100/+S9mixの4条件である。試験は各濃縮サンプルに対して3段階の希釈サンプル列を作り, 同じ条件の試験を2枚のプレートで行なった。また, 陽性対照試験と陰性対照試験は3枚のプレートで行ない, 試験が適切に行なわれたか確認した。なお, 陽性対照物質として-S9mixでは4-Nitroquinoline-1-oxideを, +S9mixでは2-Aminoanthraceneを用いた。また, S9mixはオリエンタル酵母製のS-9/コファクターAセットを使用した。

Ames test の結果の評価は2段階で行なった。第1段階はMR値，すなわち，用量－反応関係が直線性を示す範囲で最大濃度における復帰変異コロニー数の平均値 $R_m(\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1})$ と陰性対照の復帰変異コロニー数の平均値 $R_0(\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1})$ との比 R_m/R_0 による評価であり，MR値 ≥ 2 を陽性， $2 > \text{MR}$ 値 ≥ 1.5 を擬陽性， $1.5 > \text{MR}$ 値を陰性とした。なお，顕微鏡によりプレートを観察して試験菌株の生育阻害の有無を確認した。また，擬陽性の場合の再試験は行なわなかった。第2段階の評価は，MR値 ≥ 1.5 の場合，濃縮前の試料水 1L あたりに換算した誘発復帰変異コロニー数 R ($\text{net rev} \cdot \text{L}^{-1}$) を算出して行なった。すなわち，まず各濃度段階ごとに，次式

$$R_i = (R_{m,i} - R_0) / D_i \quad (4.1)$$

により濃縮前の試料水 1L あたりに換算した誘発復帰変異コロニー数 R ($\text{net rev} \cdot \text{L}^{-1}$) を求めた。ここに， i は濃度段階を表わし， $i=1 \sim 3$ ， $R_{m,i}$ は各濃度段階の復帰変異コロニー数の平均値 ($\text{rev} \cdot \text{plate}^{-1}$)， D_i は各濃度段階の濃縮前の試料水量 ($\text{L} \cdot \text{plate}^{-1}$) である。次に，用量－反応関係が直線性を示す範囲で各濃度段階の誘発復帰変異コロニー数 R の平均値を求め，その値を各サンプルの誘発復帰変異コロニー数 R ($\text{net rev} \cdot \text{L}^{-1}$) とした(浦野ら，1994)。なお，サンプルの前処理，Ames test については浦野ら(1997)のマニュアルも参考にした。

4.3 北陸におけるPAHs降下量の季節変動特性

4.3.1 調査方法

調査地点は富山県射水郡小杉町(現射水市)の住宅団地内にある富山県立大学内に設けた。小杉町は富山市と高岡市の中間にあたり都市近郊の地域である。

降水の採取には直径39cmのステンレス製ボールまたはステンレス板から製作した採取装置を使用した。設置高さは地面からそれぞれ1m，1.5mである。調査は2001年8月から2003年1月まで，各月1～4回の降水について実施した。採取期間は短いときで10時間，長いときは20日間程度であり，原則として降水時にのみ採取装置を設置した。また，採取期間が長いときでも半日以内で採取して5Lガラス瓶に移し，保冷したのち，サンプルをコンポジットして分析した。雪の場合は約23℃の恒温室内で自然に融解した。

乾性降下物は無降水時に，直径30cm，深さ30cmのステンレス製円筒容器を地面から1mの高さに設置して採取した。調査は2001年10月から2002年10月まで実施し，1～2ヶ月に1度の頻度で計7回採取した。各サンプルの延べ採取時間は7～16日である。その際，採取時間が昼間あるいは夜間といった特定の時間帯に偏らないように配慮した。乾性降下物は円筒容器の内面をグラスファイバーフィルターで拭き取るとともに蒸留水で洗浄し，フィルターと洗浄水を降水と同様に分析した。

降水の分析項目はPAHs，変異原性(Ames test)の他に，電気伝導率(EC)，懸濁性物質(SS)，全有機炭素量(TOC)，各種陰イオン・陽イオン等である。乾性降下物はPAHsと粒子状物質について分析した。

4.3.2 調査結果および考察

4.3.2.1 降水中のPAHs濃度

図4.3.1に2001年8月から2003年1月における降水中のPAHs全成分合計濃度の季節変化を示

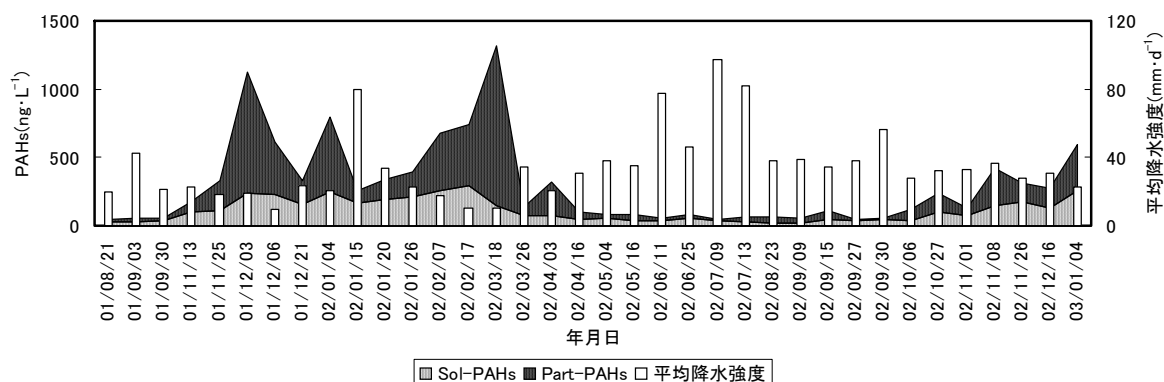


図4.3.1 PAHs濃度の季節変化と平均降水強度.

した. 横軸の年月日はサンプリングの開始日である. 溶存態で $17.2 \sim 296 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 懸濁態で $8.77 \sim 1180 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 総量(Total)で $42.6 \sim 1320 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であり, 10月から4月の, おもに冬季に高くなることと総量濃度が高くなるときは懸濁態の増加が著しいことがわかる. 冬季にPAHs濃度が高くなるのは過去の調査でも認められている. しかし, 詳細にグラフを見ると, 例えば1年目の12月や1月のように同じ月でも濃度の変動が大きいこと, また冬季でも1年目より2年目の方が濃度が低いことがわかる.

降水中のPAHs濃度に影響する因子として発生量, 長距離輸送による越境汚染, 環境中での消滅, 降水量, 降水(降雨)強度などが考えられる. まず, PAHs濃度が冬高夏低の傾向を示すのは, 冬季における化石燃料消費量の増大や夏季におけるPAHsの光変換による消滅などが関連している(久松, 1999)と考えられる. 例えば, 化石燃料消費量と正の, 日射量と負の相関の強い気温との関連を見ると, 平均気温で 10°C , 最低気温で 5°C 程度以下になると, PAHs濃度は増大してくる.

次に, 降水量と降水強度について考えてみる. 降雨初期における大気中のPAHs濃度が同じ場合, 総降水量が多いと希釈効果のため降水中PAHs濃度は低くなる. また, 総降水量が同じでも降水時間が短い場合と長い場合を比較すると, 長い場合はその間に発生源からさらにPAHsが排出され, それも降水中に取り込まれるので, 降水中PAHs濃度は高くなる. よって, どれだけの降水時間(降水の認められた時間)に, どれだけの降水量があったのか, すなわち, 平均降水強度により降水中のPAHs濃度が規定されることになり, 降水強度が大きいと濃度が低くなり, 降水強度が小さいと濃度が高くなる. しかし, 実際には降水時間を正確に評価することは困難である. ここでは, 時間降水量として 0.5 mm 以上を観測した時間帯に前後2時間ずつを加えて降水時間とし, その間の降水量を降水時間で除し, 平均降水強度とした. 図4.3.1にはこのようにして求めた平均降水強度も示した. もちろん他の要因の影響もあると考えられるが, 2002年1月15日のように平均降水強度が大きくてPAHs濃度が低いときがある一方, 2001年12月6日, 2002年2月17日と3月18日のように平均降水強度が小さくてPAHs濃度が高いときが認められる.

長距離輸送による越境汚染の影響はどうであろうか. PAHsの発生源として富山県や石川県など国内とともに東アジア諸国も考えられるが, 鶴野(2003)は大気中における硫酸塩濃度の変動の解析から, 大規模な越境汚染が生じる気象条件として2つのパターンを示した. すなわち, 一つは大陸にあった高濃度の汚染気塊が低気圧の東進により日本列島にまで伸びてくるパターンであり, もう一つは強い西高東低の気圧配置が数日継続した後に南高北低の気圧配置となり, 強

表 4.3.1 降水中の PAHs 濃度，平均降水量と気象条件．

開始年月日	終了年月日	PAHs濃度(全成分)			PAHs平均降水量 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	降水量 mm	平均降水強度 $\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$	平均気温 $^{\circ}\text{C}$	天候	気圧配置の概況	越境汚染が生じる 気圧配置パ ターン
		Sol. $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	Part. $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$	Total $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$							
2001/8/21	2001/8/22	28.4	14.3	42.6	0.83	18.9	19.5	24.6	雨	南海上の台風が和歌山に上陸，東海から北海道へ	
2001/9/3	2001/9/4	26.7	31.5	58.1	2.47	17.7	42.5	21.7	雨	低気圧が台湾付近から本州南岸沿いを北東進	
2001/9/30	2001/10/1	36.8	18.4	55.2	1.19	17.0	21.5	18.6	雨	秋雨前線の北上と台湾付近を通過した低気圧の北東進	
2001/11/13	2001/11/14	102.3	68.0	170.4	3.80	11.2	22.3	8.6	雨	西高東低，真冬の寒気団	
2001/11/25	2001/11/27	110.7	214.6	325.3	6.07	24.1	18.7	8.9	雨	中国東北部からサハリンへ低気圧が通過，サハリンから朝鮮へのびる 寒冷前線が通過，西高東低に	㊦
2001/12/3	2001/12/4	240.3	882.4	1122.7	21.60	16.8	19.2	8.8	雨	沿海州の低気圧がサハリンと東北を通過／華中の低気圧が本州南岸を 通過	㊦
2001/12/6	2001/12/10	232.6	380.5	613.1	5.76	24.3	9.4	5.9	雨	西高東低が継続	
2001/12/21	2001/12/22	155.8	175.7	331.5	7.77	15.6	23.4	4.7	雨	山陰沖，四国沖に低気圧発生，三陸沖へ	
2002/1/4	2002/1/10	246.1	550.7	796.8	16.27	81.7	20.4	2.5	雨，みぞれ，雪	中国東北部の低気圧が日本海から本州東へ通過，冬型／華北の低 気圧が日本海からオホーツク海へ	㊦
2002/1/15	2002/1/17	167.6	92.2	259.8	20.73	69.8	79.8	7.5	雨	日本付近暖気流入，朝鮮・華中の低気圧が東進	㊦
2002/1/20	2002/1/25	190.8	150.6	341.4	11.47	127.4	33.6	3.0	雨，みぞれ，雪	中国東北部と沖縄付近の低気圧が東進，寒気流入西高東低に	㊦
2002/1/26	2002/1/31	207.2	187.9	395.1	8.96	83.1	22.7	1.8	雨，雪	東シナ海で低気圧発生・東進，西高東低に	㊦
2002/2/7	2002/2/15	255.1	420.1	675.2	11.82	61.3	17.5	2.1	雨，雪／黄砂	中国東北部の低気圧が日本海北部を東進，西高東低に	㊦
2002/2/17	2002/2/23	296.0	448.0	744.0	7.74	29.5	10.4	5.4	雨，雪	中国東北部と東シナ海の低気圧東進，西高東低に／華北の低気圧が本 州付近を通過し，冬型ゆるみ南高北低に	㊦
2002/3/18	2002/3/25	144.2	1176.6	1320.8	13.99	28.2	10.6	8.9	雨／黄砂	南高北低，前線を伴った低気圧が中国東北部から日本海を通過	㊦
2002/3/26	2002/3/30	71.0	62.6	133.6	4.59	55.8	34.4	10.2	雨	低気圧が東シナ海から本州南岸を通過／低気圧が東シナ海から本州南 岸を通過	
2002/4/3	2002/4/7	75.8	248.4	324.2	6.74	19.1	20.8	12.5	雨／黄砂	中国東北部の低気圧が日本海から本州東へ／華北の低気圧が黄海か ら日本海へ	㊦
2002/4/16	2002/5/1	42.7	54.1	96.8	2.94	100.1	30.4	14.7	雨	寒冷前線を伴った華中の低気圧が黄海から日本海，オホーツク海へ／ 東シナ海の低気圧が本州南岸沿いを通過／華中の低気圧が黄海から 日本海を通過	
2002/5/4	2002/5/8	51.3	28.9	80.2	3.07	65.4	38.3	16.0	雨	寒冷前線を伴った華中の低気圧が日本海，北海道を通過／華中の低気 圧が黄海から本州付近へ	㊦
2002/5/16	2002/5/20	40.2	44.8	85.0	3.01	66.4	35.4	15.3	雨	華中の低気圧が日本海と本州南岸を東進	㊦
2002/6/11	2002/6/12	36.7	15.5	52.2	4.04	41.9	77.3	24.3	雨	中国東北部の低気圧が日本海を東進，台湾付近の熱帯低気圧が本州 南岸を東進	
2002/6/25	2002/7/3	53.4	31.1	84.6	3.91	96.4	46.3	21.1	雨	本州南岸沿いの梅雨前線を華中，華南の低気圧が通過	㊦
2002/7/9	2002/7/11	35.8	12.3	48.1	4.69	130.0	97.5	23.2	雨	梅雨前線と南海上の台風の通過	
2002/7/13	2002/7/21	30.3	36.4	66.7	5.49	205.5	82.2	26.7	雨	梅雨前線が日本海から南下，南海上の台風が通過／華中の低気圧が 黄海から日本海を北東進	㊦
2002/8/23	2002/9/8	18.1	47.4	65.5	2.47	56.6	37.7	26.8	雨	中国東北部の低気圧が沿海州から北海道を通過／朝鮮半島付近で低 気圧が発生し日本海を東進	㊦
2002/9/9	2002/9/15	17.2	38.1	55.2	2.14	58.2	38.8	22.6	雨	積乱雲が発達／日本海の前線が南下	
2002/9/15	2002/9/18	44.5	64.5	109.0	3.77	66.3	34.6	20.4	雨	華南の低気圧が東シナ海から日本列島を縦断	
2002/9/27	2002/9/29	34.4	10.7	45.1	1.72	54.1	38.2	20.2	雨	東シナ海で低気圧が発生し，日本列島を縦断して発達	
2002/9/30	2002/10/2	44.5	8.8	53.3	3.01	49.5	56.6	20.0	雨	台風北上，東日本を縦断	
2002/10/6	2002/10/27	34.6	82.0	116.5	3.22	49.5	27.6	17.0	雨	中国東北部と華北の低気圧が日本海と九州を東進／華北の低気圧が 日本海を通過／華北と台湾付近の低気圧が日本海と日本の南岸を発達 しながら北東進	㊦
2002/10/27	2002/10/30	97.4	141.8	239.3	7.73	90.2	32.3	9.2	雨	西高東低，寒気が流入	
2002/10/31	2002/11/6	76.9	55.7	132.6	4.39	169.6	33.1	7.8	雨	朝鮮付近で発生した低気圧が日本海北部を北東進，台湾付近の低気圧 が南海上を北東進，西高東低に	
2002/11/8	2002/11/26	147.6	275.6	423.2	15.48	187.4	36.6	8.4	雨，黄砂	低気圧が北海道からオホーツク海へ，西高東低に／華北の低気圧が日 本海を北東進／気圧の谷通過／華北の低気圧が日本海を北東進	㊦
2002/11/26	2002/12/16	174.8	134.0	308.8	8.59	251.4	27.8	6.0	雨，雪	低気圧が日本海からオホーツク海へ，冬型に／東シナ海で発生した低 気圧が本州付近を東進／華中の低気圧が日本海と南海上を東進，冬型	㊦
2002/12/16	2003/1/4	128.2	144.8	273.0	8.36	185.1	30.6	4.1	雨，雪	華北の低気圧が日本海を通過，暖気流入／強い冬型／日本海と本州南 海上で低気圧が発生し通過，冬型に／華中の低気圧が日本海と本州南 海上を通過	㊦
2003/1/4	2003/1/24	253.1	336.9	590.0	13.50	187.8	22.9	2.5	雨，雪	強い冬型／冬型のあと華中の低気圧が東シナ海から東進	㊦

(注)越境汚染が生じる気圧配置パターンの欄の㊦は大規模な越境汚染が生じる気圧配置パターンが各サンプルを採取している期間中ずっと形成されていた場合，㊦は期間の一部では形成されていた場合を示す。

表4.3.2 重回帰分析の結果.

ケースNo.	使用データ	目的変数	標準偏回帰係数				F値	有意水準	検定	R [*]
			X ₁	X ₂	X ₃	X ₄				
Case 1	全データ	y ₁	-0.137	-0.156	-0.495**	0.312*	9.201	0.000	**	0.696
Case 2	冬季データ	y ₁	-0.142	-0.521*	0.016	0.611**	6.273	0.005	**	0.744
Case 3	冬季データ	y ₂	-0.118	-0.532*	0.156	0.603**	6.123	0.005	**	0.739
Case 4	冬季データ	y ₃	-0.175	-0.209	-0.625**	0.339	4.578	0.016	*	0.676

(注)全データ:2001/8/21から2003/1/4までの全データ(データ数36).

冬季データ:2001/11から2002/3までと2002/11から2003/1までのデータ(データ数18).

y₁:PAHs濃度(total), y₂:PAHs濃度(part), y₃:PAHs濃度(sol).

x₁:総降水量, x₂:平均降水強度, x₃:平均気温, x₄:気圧配置パターン.

R*:自由度調整済み重相関係数.

標準偏回帰係数の欄の**, *はそれぞれ有意水準1%, 5%で偏回帰係数が有意であったことを示す.

検定の欄の**, *はそれぞれ有意水準1%, 5%で重回帰式が有意であったことを示す.

い西風で高濃度大気塊を一直線に西日本に運ぶパターンである. 例えば, 2001年12月3日, 2002年1月4日はいずれも大陸にあった低気圧が日本付近を通過するパターンであり, PAHs濃度が高かった. 逆に, 冬季でも比較的PAHs濃度が低かった2001年12月6日と12月21日は上記のいずれのパターンでもなかった. このようにPAHs濃度の変動は冬高夏低という大きな季節変動と降水量, 降水強度, 越境汚染の影響による細かな変動が重なっている可能性が高い.

4.3.2.2 重回帰分析による気象条件の影響の解析

そこで, 重回帰分析を用いて気象条件の影響の解析を試みた. すなわち, Total-PAHs濃度 y₁ またはPart-PAHs濃度 y₂, Sol-PAHs濃度 y₃ を目的変数, 各サンプル採取時の総降水量 x₁, 平均降水強度 x₂, 平均気温 x₃, 気圧配置パターン x₄ を説明変数として重回帰分析を行なった. ここに, 気圧配置パターン x₄ は分類尺度であるので, 以下のように考えて数量化した. すなわち, 大規模な越境汚染が生じる気圧配置パターンが各サンプルを採取している期間中ずっと形成されていた場合は x₄=2, 期間の一部では形成されていた場合 x₄=1, 全く形成されなかった場合 x₄=0 とした. なお, 解析に使用した気象データは気象庁によるものであり, 表4.3.1(奥川, 2004)に示した.

表4.3.2は4ケースについて行なった重回帰分析の結果である. 表には標準偏回帰係数の値と偏回帰係数の有意性の検定結果, F値とそれに対応する有意水準, 重回帰式の検定結果, 自由度調整済み重相関係数を示した. 全データ(データ数36)を用いた Case 1 では平均気温の影響が大きかったが, これは前節で述べたように気温そのものの影響ではなく, 冬季における化石燃料消費量の増大や夏季におけるPAHsの光変換による消滅などの季節変化を表しているものと考えられる. 次いで気圧配置パターンの説明能力の大きいことがわかった. Case 2~4 はPAHs濃度が全般的に高く, かつ, 細かな変動が認められる冬季のデータ(2001年11月から2002年3月までと2002年11月から2003年1月までのデータ, データ数18)を用いた解析結果である. Case 2 は目的変数がTotal-PAHs濃度であり, Case 3 は目的変数がPart-PAHs濃度の場合である. いずれのケースでも気圧配置パターン, 次いで平均降水強度の説明能力が大きく, 越境汚染の可能性と希釈効果の影響が表われていると言える. また, Case 2 とCase 3 の結果が同様であることや次のCase 4 との比較から, Total-PAHs濃度の変動は懸濁態成分の変動によるところが大きいことが確認できる. Case 4 は目的変数がSol-PAHs濃度の場合であり, 平均気温のみが有意である. こ

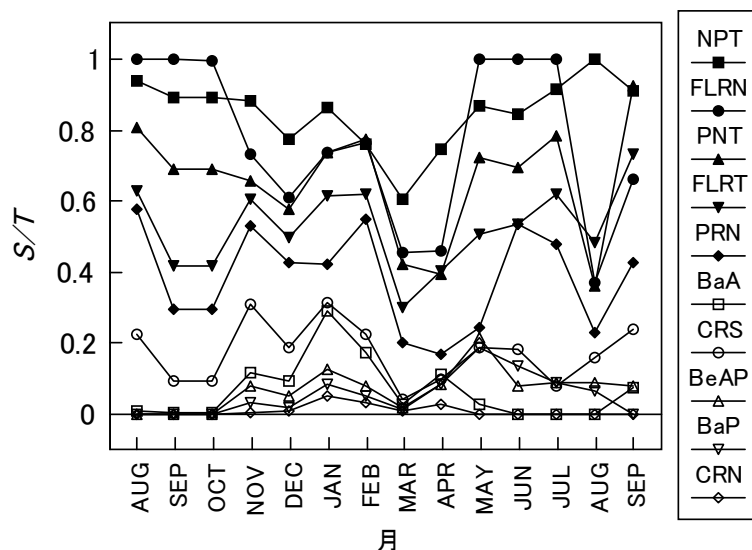


図4.3.2 各PAHのS/T比の季節変化(2001-2002).

れは冬季のデータに限定しても気温の影響が大きい、したがって化石燃料消費量の増大の影響などが大きいことを示している。

以上のように重回帰分析の結果から、次のことが考えられる。冬高夏低というPAHs濃度の大きな季節変動に、冬季における化石燃料消費量の増大や夏季におけるPAHsの光変換による消滅などが関連している。また、Total-PAHs濃度、Part-PAHs濃度の冬季における細かな変動は越境汚染と希釈効果が関連している。

4.3.2.3 PAHsの溶存態と懸濁態への分配

Total-PAHsに対するSol-PAHsの比率(S/T比)を計算すると、全成分量では0.18～0.67の範囲で変化した。冬季(とくに12月と3月)におけるPart-PAHsの増加がSol-PAHsの増加よりも大きいのに対応して、S/T比は冬季に低下した。また、夏季でもSS量が多いとS/T比は低下した。代表的な成分のS/T比を見る(図4.3.2参照)と、水溶解度を反映して低分子量のPAHsほど大きくなった。S/T比の全期間平均値はNPT 0.79, PNT 0.64, FLRT 0.50, CRS 0.18, BaP 0.05, CRN 0.01などとなった。このように疎水性の強いPAHsでも2～4環の場合は溶存態で存在する割合が一定程度あり、水利用上留意が必要である。

月平均PAHs濃度から懸濁態と溶存態への分配比 K_{oc} を算出した。ここに、 $K_{oc}=C_{oc}/C_s$ ($L \cdot kgC^{-1}$)であり、 C_{oc} は有機性炭素量に対するPart-PAHs濃度、 C_s はSol-PAHs濃度である。吸着平衡状態にあれば K_{oc} の値が分配係数と等しくなる。図4.3.3は各PAHのオクタノール水分配係数 K_{ow} と K_{oc} の関係を1年間のデータについて見たものである。図にはKarickhoffら(1979)とSchwarzenbach(村岡, 1985)の吸着平衡状態における実験式(それぞれ、 $\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21$, $\log K_{oc} = 0.72 \log K_{ow} + 0.49$)も示した。 K_{oc} のオーダーはNPTなど2～3環のPAHsで $10^{5 \sim 7}$, PRNなど4環で $10^{5 \sim 9}$, BaPなど5環で $10^{7 \sim 9}$, CRNなど6～7環で $10^{7 \sim 9}$ 程度であり、全データから回帰式を求めると、

$$\log K_{oc} = 0.644 \log K_{ow} + 4.04 \quad (4.2)$$

であった。平衡状態の実験式と比較すると、懸濁態への分配が10～10000倍程度大きく、屋根流出雨水の場合(奥川, 2002)と同程度、あるいはさらに懸濁態側へ偏っている傾向を示した。この

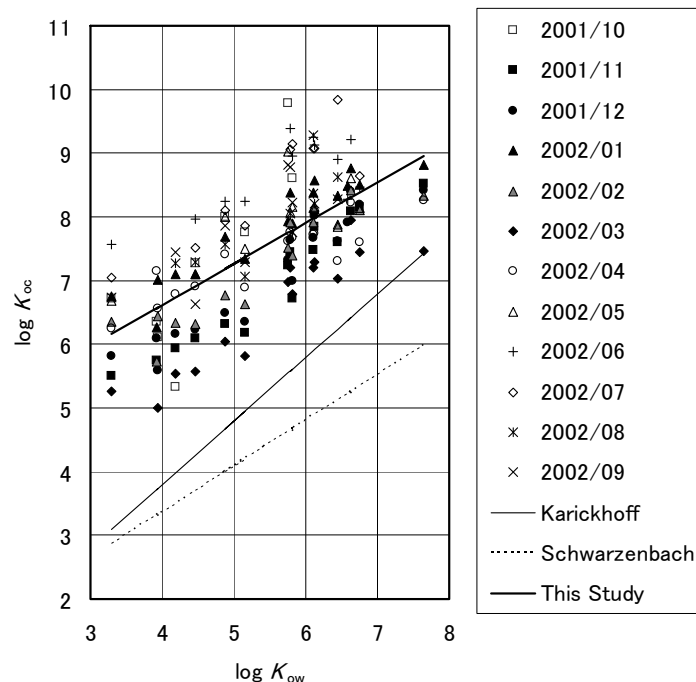


図 4.3.3 K_{ow} と K_{oc} の関係

ように懸濁態への分配が大きい傾向は、下水や環境水中のPAHsや他の疎水性有機化合物でも認められている(益永ら, 1994; 尾崎ら, 2000). PAHsの場合、粒子状が多いと考えられる発生源の状態が降水や屋根流出雨水、環境水においてもかなりの程度維持されていること(尾崎ら, 2000), 一般に吸着速度よりも脱着速度が小さいことが原因と考えられる(益永ら, 1994). 水環境における有機微量汚染物質の挙動予測モデルにおいては、懸濁態と溶存態との間で吸着平衡が成立しているとして扱うのが一般的である(益永ら, 1994)が、実際には懸濁態側へ偏っている場合が多いと考えられる。

4.3.2.4 降水の変異原性

大気中から検出されるPAHsは100種以上と言われており(常盤, 1992), そのすべてを同定して毒性を議論することは現実的ではない. 前述したように一部のPAHsは変異原性を示すため、毒性の総括的指標の1つとして変異原性が注目されている. そこで、月1回のサンプルを用いて変異原性試験を実施した. ただし、2002年3月18日のサンプルは黄砂の影響を受けてSS成分が非常に多かったため、同3月26日のサンプルも変異原性試験に供した. 図4.3.4～4.3.5に2001年8月から2002年11月までの誘発復帰変異コロニー数の経月変化を示す. 図において誘発復帰変異コロニー数が正の値になっているところは変異原性が陽性または擬陽性のサンプルであり、0になっているところは陰性のサンプルである. 溶存態サンプルでは、-S9mixの条件(直接変異原性)で陽性または擬陽性となることが多かった. TA98株およびTA100株のいずれも12月をピークとした冬季と黄砂の影響を受けた3月18日の変異原性が強いのが特徴である. S9mixを添加し、代謝活性化をした場合(間接変異原性)は変異原性が弱まる傾向にあった. 懸濁態サンプルで変異原性が認められることは溶存態サンプルより少なかったが、懸濁態サンプルでも変異原性が認められるのはほとんど冬季であった. また、代謝活性化をした場合、溶存態サンプルと同様に変異原

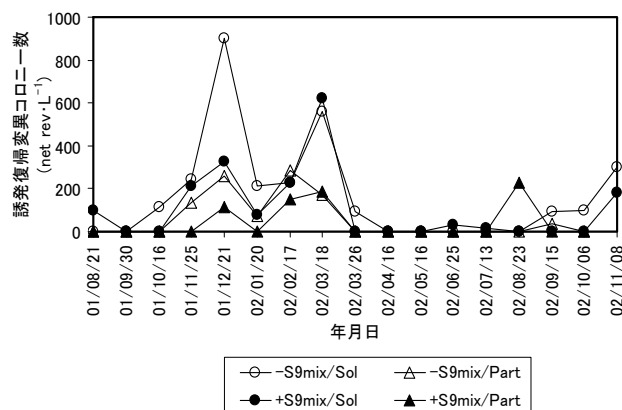


図4.3.4 降水の変異原性の季節変化(TA98).

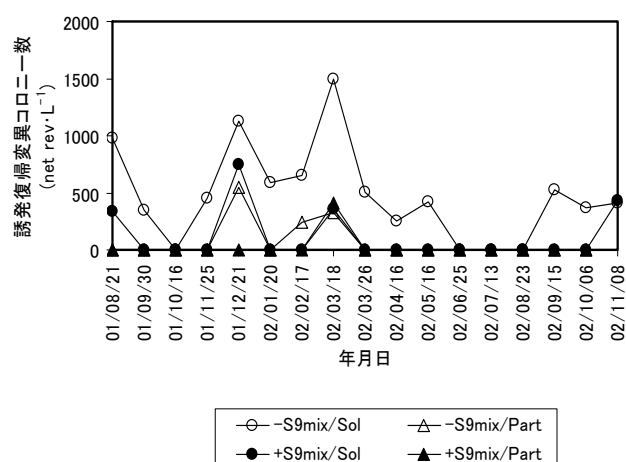


図4.3.5 降水の変異原性の季節変化(TA100).

性が弱まるか消失した。

このように変異原性とPAHs濃度の季節変動は冬高夏低という類似した傾向を示した。一方、懸濁態よりも溶存態サンプルの変異原性の方が、また間接変異原性よりも直接変異原性の方が強いという特徴を示した。しかし、PAHsは間接変異原性であることがわかっており、今回の特徴と一致しない。また、個々のPAHs濃度から誘発復帰変異コロニー数を算出してもその値は小さく、今回の変異原性試験の結果を説明できない(同様の検討を第5章でしているので参照されたい)。PAHsは燃焼過程や環境中において容易にニトロ化されると言われており、大気中に70種以上のニトロ化PAHs(NPAHs)が存在しており(常盤, 1991), 降水中からも検出されている(Murahashiら, 2001)こと, NPAHsは強い直接変異原性を示し(常盤, 1991), ニトロ基による極性の増加のため水溶解度がPAHsよりも顕著に大きいことなどを考慮すると, 今回認められた変異原性はおもにNPAHsの寄与による可能性が高いと考えられる。もちろん一部には本研究の対象としたPAHsやそれ以外の多くのPAHs, さらにはPAHsやNPAHs以外の物質の寄与もあると考えられ, 多くの物質の複合した効果を示していることも考えられる。

4.3.2.5 乾性降下物によるPAHsの降下量と組成

乾性降下物は1～2ヶ月に1度の頻度で計7回採取した。各サンプルの延べ採取時間は7～16

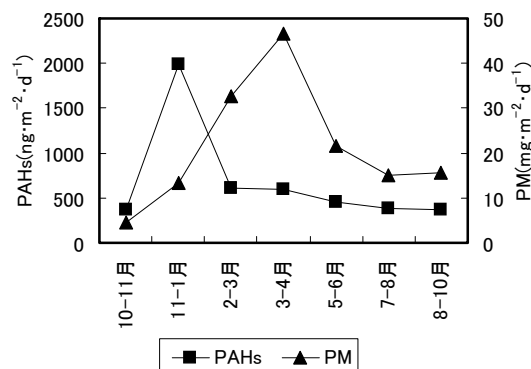


図4.3.6 乾性降下物による降下量(2001-2002).

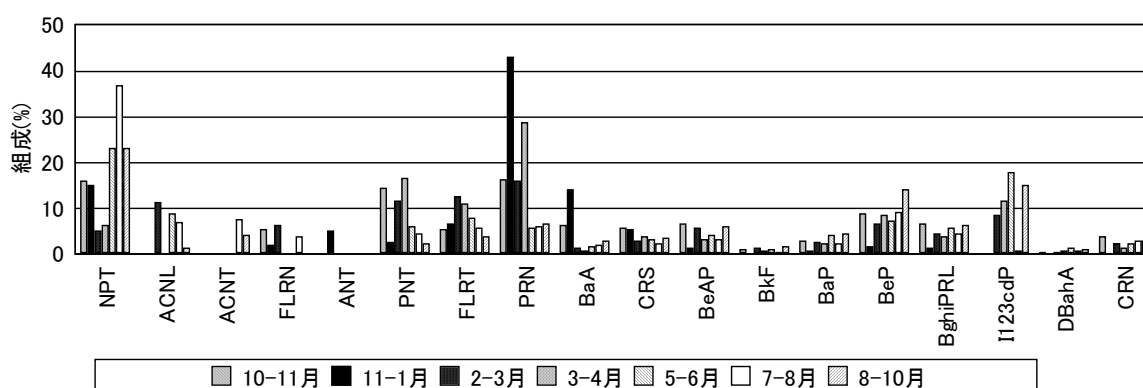


図4.3.7 乾性降下物中のPAHsの組成(2001-2002).

日である。図4.3.6は粒子状物質質量(PM)とPAHsの単位面積、単位時間あたりの降下量の季節変動を示したものである。単位時間あたりで示しているため、各期間の総降下量を表しているわけではない。PMは2-3月と3-4月のサンプルで 32.8 と $46.7\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ であり、他の季節($4.53\sim 21.5\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)と比較して多くなった。これは3月に3日、4月に9日と、1956年以降年間最多観測日数を記録した黄砂の影響によるものである(富山地方気象台、2006)。PAHsは11-1月のサンプルが $1900\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ で他のサンプル($372\sim 606\text{ng}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)に比べ顕著に高かった。降水でも12月のPAHs濃度が高くなるのに対応しているが、降水の場合2～3月も12月と同程度にPart-PAHs濃度が高く、それとは対応していない。一方、図4.3.7は乾性降下物に含まれるPAHsの組成の季節変動を示したものである。各成分の棒グラフは2001年10-11月から2002年8-10月までの全成分に対する比率である。年間通して見ると、NPT、PRN、PNT、BeP、I123cdP、FLRTなどの比率が高かった。また、降下量が顕著に高かった11-1月のサンプルではとくにPRNとBaAの比率が大きく、これらが降下量増加の主要因と考えられる。さらに、降水のSol-PAHsと同様に夏季にはNPTの比率が増加した。この増加は溶存態として分析されたものであり、おもにガス状あるいは微粒子状で降下したものである。よって、気温の上昇に伴う蒸発量の増加により大気中の存在量が増え、乾性降下量も増加したものと考えられる。

4.3.2.6 降水および乾性降下物によるPAHsの降下量と組成

降水による月毎のPAHs降下量はPAHs濃度の月平均値に月降水量を乗じて算出した。乾性降

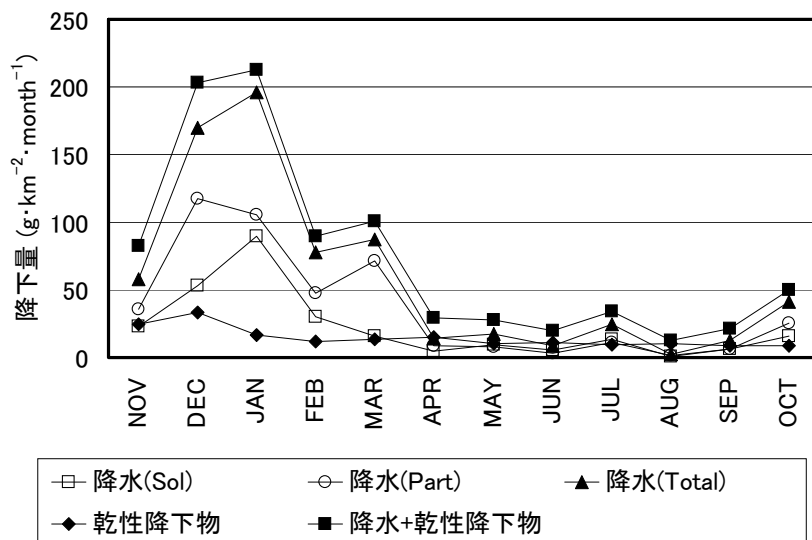


図4.3.8 降水および乾性降下物によるPAHs降下量の季節変動(2001/11-2002/10).

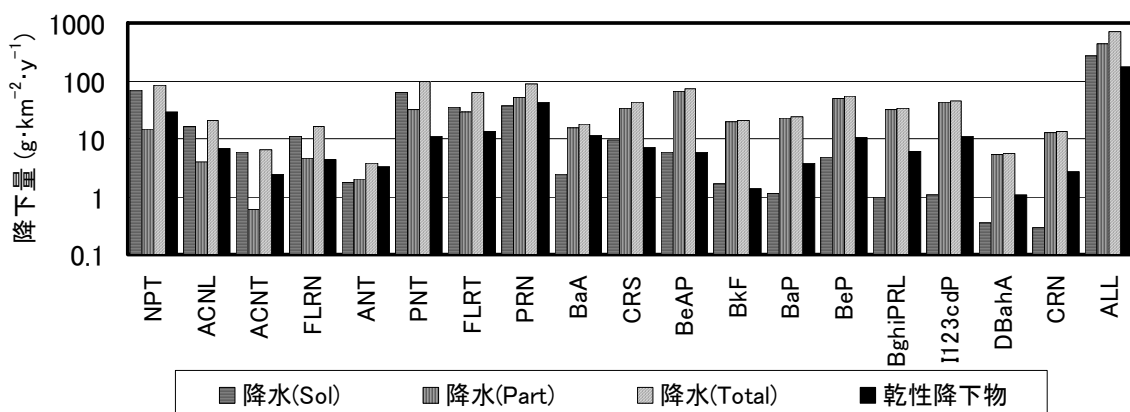


図4.3.9 降水および乾性降下物によるPAHs降下量(2001/11-2002/10).

下物については、単位面積、単位時間あたりのPAHs降下量に無降水時間を乗じて、月毎の降下量を算出した。無降水時間は(1)項で定義した降水時間以外の時間と考え、逆算して求めた。

図4.3.8は2001年11月から2002年10月における降水および乾性降下物による降下量の経月変化について示したものである。降水については溶存態、懸濁態および両者を合わせた総量で示した。また、図4.3.9は年間降下量をPAHs各成分ごとと全成分とについて示したものである。全成分の年間降下量は降水 $710\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ 、乾性降下物 $174\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であり、両者合わせると $884\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であった。降水に対して、乾性降下物による降下量は24.5%であり、無視できない大きさであった。なお、降水時間を求める際の「前後2時間」を「前後3時間」とすると、乾性降下物による降下量は年間で6.5%減少した。

季節的な変化では、冬季の降水による降下量が顕著に大きく、12月と1月だけで年間の52%を占めた。降水中PAHsの月平均濃度では12月と2月が高かったが、降下量では降水(雪)量を反映して1月が最も大きかった。乾性降下物による降下量の季節変化でも冬季、とくに11～12月が大

きくなったが、季節変化は降水ほど顕著ではなかった。4月、6月および8月は降水よりも乾性降下物による負荷量が大きくなった。

PAHs各成分ごとについては、降水による降下量(総量)ではPNT($96.0\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$)が最も多く、次いでPRN, NPT, BeAPおよびFLRTの順であった。一方、乾性降下物による降下量ではPRN($41.9\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$)およびNPT($29.5\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$)が多く、FLRT, BaA, I123cdP, PNTおよびBePが同程度で続いており、高分子量のものが多かった。降水に対する、乾性降下物による降下量の百分率については、年間平均値がANT(88.9%), BaA(62.2%)およびPRN(47.2%)では40%を超えたが、他の成分は6.5~38.4%であった。

降水による降下量において総量に対する溶存態の比率を見ると、例えばNPTで0.82, PNTで0.66, PRNで0.41, BaPで0.05, CRNで0.02と、水溶解度を反映して低分子量のPAHsほど高い傾向にあった。

4.3.3 まとめ

富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで実施した詳細調査の結果から、降水と乾性降下物のPAHs含有特性、降水の変異原性ならびに降水と乾性降下物によるPAHs降下量等について解明した。得られた結論は以下のとおりである。

①降水中のPAHs全成分濃度は溶存態で $17.2\sim 296\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、懸濁態で $8.77\sim 1180\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、総量で $42.6\sim 1320\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、冬高夏低の傾向を示した。

②重回帰分析によりPAHs濃度に及ぼす気象条件の影響を解析したところ、越境汚染に対応する気圧配置パターンと希釈効果に対応する平均降水強度の説明能力が大きいことがわかった。

③低分子量のPAHsでは溶存態で存在する割合が一定程度あった。また、平衡状態と比べ、懸濁態への分配が10~10000倍程度大きいことがわかった。

④降水の変異原性は冬季に強く、夏季に弱い傾向を示し、PAHs濃度の季節変動と類似していた。一方、懸濁態よりも溶存態サンプルの変異原性の方が、また間接変異原性よりも直接変異原性の方が強いという特徴を示した。これはおもにNPAHsの寄与による可能性が高い。

⑤PAHs全成分の年間降下量は降水で $710\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ 、乾性降下物で $174\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であり、両者合わせると $884\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であった。降水に対して、乾性降下物による降下量は24.5%であり、無視できない大きさであった。

4.4 北陸・東海におけるPAHs降下量の季節および地域変動特性

4.4.1 調査方法

調査地点(図4.4.1参照)は、1年目(2003年11月上旬~2004年4月上旬)が石川県の富来町と金沢市、富山県の小矢部市、小杉町、富山市、黒部市、ならびに岐阜県的美並村(2004年3月より郡上市)の7ヶ所である。2年目(2004年11月上旬~2005年4月下旬)は、石川県の輪島市と金沢市、富山県の新湊市と上市町、岐阜県の郡上市美並、ならびに愛知県名古屋市の6ヶ所であり、1年目の調査に比べ、より広範囲に及んでいる。輪島、富来、小矢部、上市、黒部および美並の調査地点は市街地から離れており、都市部の影響を受けない地点として選定した。金沢、富山



図4.4.1 調査地点.
●:1年目, ●:2年目.



図4.4.2 大気降下物採取装置.

および名古屋は都市部として、ならびに新湊と小杉は都市近郊部として選定した。また、美並と名古屋は冬型の気圧配置による降雪が見られない東海地方の地点として選定した。

大気降下物の採取は直径39cmのステンレス製ロートとタンクから製作したデポジットゲージを使用し、降水と乾性降下物を区別なく採取した(図4.4.2参照)。ロートの中心には直径2cmの開口部があり、1mm間隔のステンレス製メッシュで覆われている。予備的な実験によると、採取期間中の水の蒸発はほとんど認められない。2年目の調査では、さらに蒸発を防止するため、ロート開口部は浮子(中空褐色ガラス玉)で閉じられた構造とした。雪は凍結防止用ヒーターで融かして採取した。設置高さは設置面から約1.2mである。採取期間は地点により多少異なるが、1年目は2003年11月上旬～中旬、11月下旬～12月上旬、12月上旬～中旬、12月下旬～2004年1月中旬、1月下旬～2月中旬、2月中旬～3月中旬、ならびに3月中旬～4月上旬で、11～31日の間隔で採取した連続7期間である。2年目は2004年11月上旬～中旬、11月下旬～12月上旬、12月中旬～下旬、12月下旬～2005年1月中旬、1月中旬～2月上旬、2月上旬～下旬、3月上旬～中旬、3月下旬～4月上旬、ならびに4月中旬～下旬で、15～27日の間隔で採取した連続9期間である。原則として同一の降水が同じ採取期間に入るようにした。

サンプルとして降水を回収した後、ロートとタンクの内面に付着した粒子状物質をグラスファイバーフィルター(ADVANTEC製、GB-140)で拭き取るとともに蒸留水で洗浄し、洗浄水もサンプルに加えた。分析項目はPAHsの他に電気伝導率、粒子状物質質量等である。サンプルはグラスファイバーフィルターで濾過して溶存態ならびに粒子態に分画し、それぞれ固相抽出とソックスレー抽出をした後PAHsの分析を行なった。以下で示すPAHs量の評価は溶存態と粒子態を合わせた総量で行なった。PAHsはGC/MS-SIM法によりAnthracene, Phenanthrene, FluorantheneとPyreneを、また蛍光検出HPLC法によりBenzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[e]acephenanthrylene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Benzo[e]pyrene, Benzo[ghi]perylene, Indeno[1,2,3-cd]pyrene,

表4.4.1 1年目の調査(2003-4)における
採取日数(単位:d).

期間	富来	金沢	小矢部	小杉	富山	黒部	美並
11月上-中			12.8	11.9	11.3	12.0	
11月下-12月上	17.0	17.0	13.1	15.0	15.3	13.9	
12月上-中	14.0		16.9	16.8	17.4	15.8	20.9
12月下-1月中	31.0	31.0		31.1	28.0		28.5
1月下-2月中	23.9	24.1		25.4	28.0		25.6
2月中-3月中	29.0	29.0		26.4	26.0		27.9
3月中-4月上	21.1	20.9		23.1	22.2		22.0

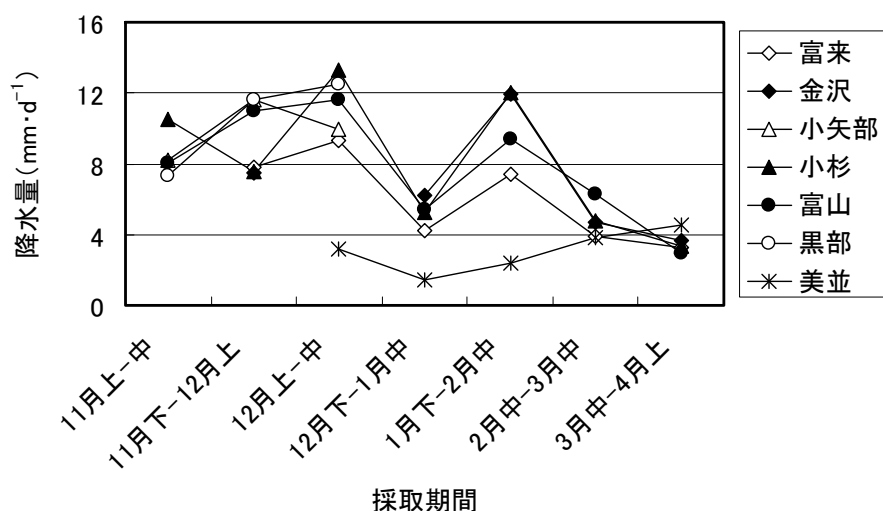


図4.4.3 1年目の調査(2003-4)における
1日あたり降水量.

Dibenzo[a,h]anthraceneおよびCoroneneを分析した. 以下ではそれぞれANT, PNT, FLRT, PRN, BaA, CRS, BeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBahAおよびCRNと略記する. 分析方法の詳細は4.2節を参照されたい.

4.4.2 調査結果および考察

4.4.2.1 1年目(2003/11~2004/4)の調査結果

(1)PAHsの降下量

表4.4.1に各採取期間の採取日数を示す. 12月中旬までは11~21日であり,それ以降は21~31日である. また, 図4.4.3は1日あたりの降水量を示している. 12月から2月までは冬型の気圧配置の影響で, 東海地方の美並の降水量が北陸に比べ顕著に少なかった. 北陸地方もこの期間ずっと降水量が多いわけではなく, 12月下旬~1月中旬は前後の期間の半分程度であった. 北陸地方の中では富来の降水量が少ない傾向にあった. これは富来が他の地点より, 立山連峰, 白山連峰などの脊梁山脈から離れているためである.

図4.4.4は各調査地点における単位面積および1日あたりの降下量(単位: $\text{g} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)を示したものである. 1日あたりの降下量としたのは採取期間によって採取日数が異なるためであり, これにより経月変化を検討することができる.

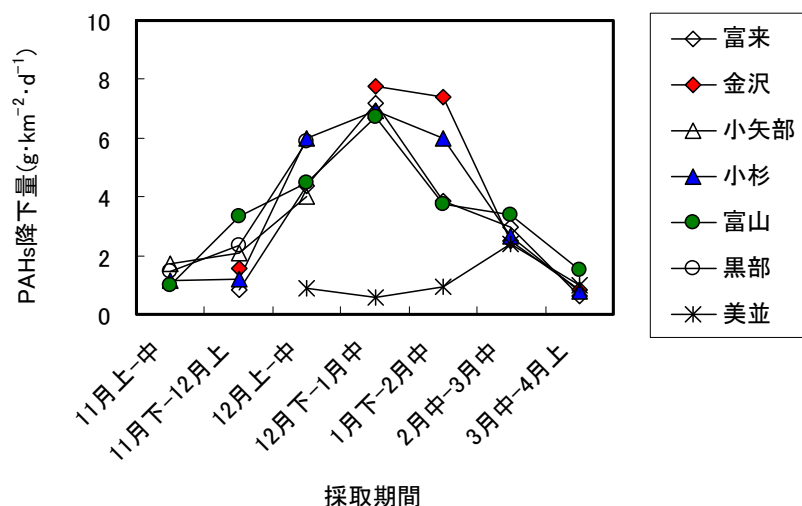


図4.4.4 1年目の調査(2003-4)における
1日あたりのPAHs降下量.

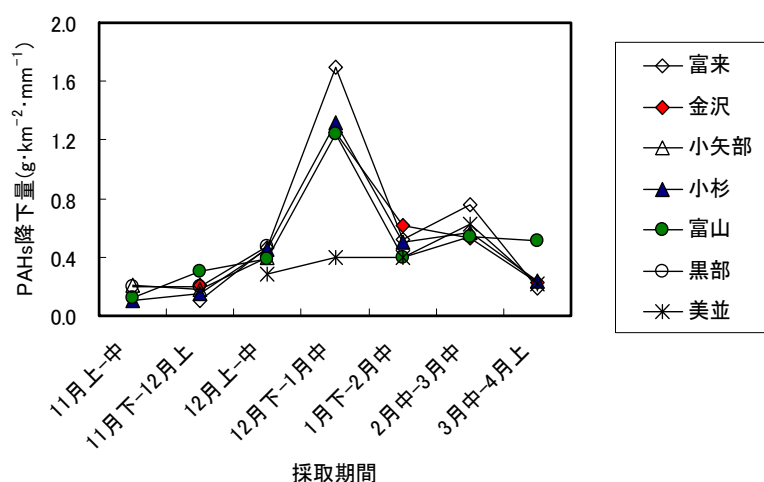


図4.4.5 1年目の調査(2003-4)における
降水量1mmあたりのPAHs降下量.

まず、北陸地方の6地点について比較してみると、化石燃料消費量が増加し降下量が増大する12月上旬から2月中旬までを含めて、都市・都市近郊部も農村部も同程度の降下量であった。しかし、富来では上述したように降水量が少なかったため、降水量1mmあたりの降下量(単位: $\text{g} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{mm}^{-1}$)で見る(図4.4.5参照)と、都市・都市近郊部以上に高くなった。

次に、北陸地方と美並とを比較してみると、12月上旬から2月中旬まで美並における1日あたり降下量は増加せず、極めて小さいことが認められた(図4.4.4参照)。これは図4.4.3で見たように美並の降水量が少なかったのが原因の一つである。さらに、濃度に相当する降水量1mmあたりの降下量で見てもこの期間、とくに12月下旬～1月中旬は美並の値が低いままであり(図4.4.5参照)、このことも原因である。しかし、冬型の気圧配置が崩れる2月中旬以降は美並における降下量が北陸地方と同程度となった。

以上のように、12月から2月にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した。しかし、都市部の

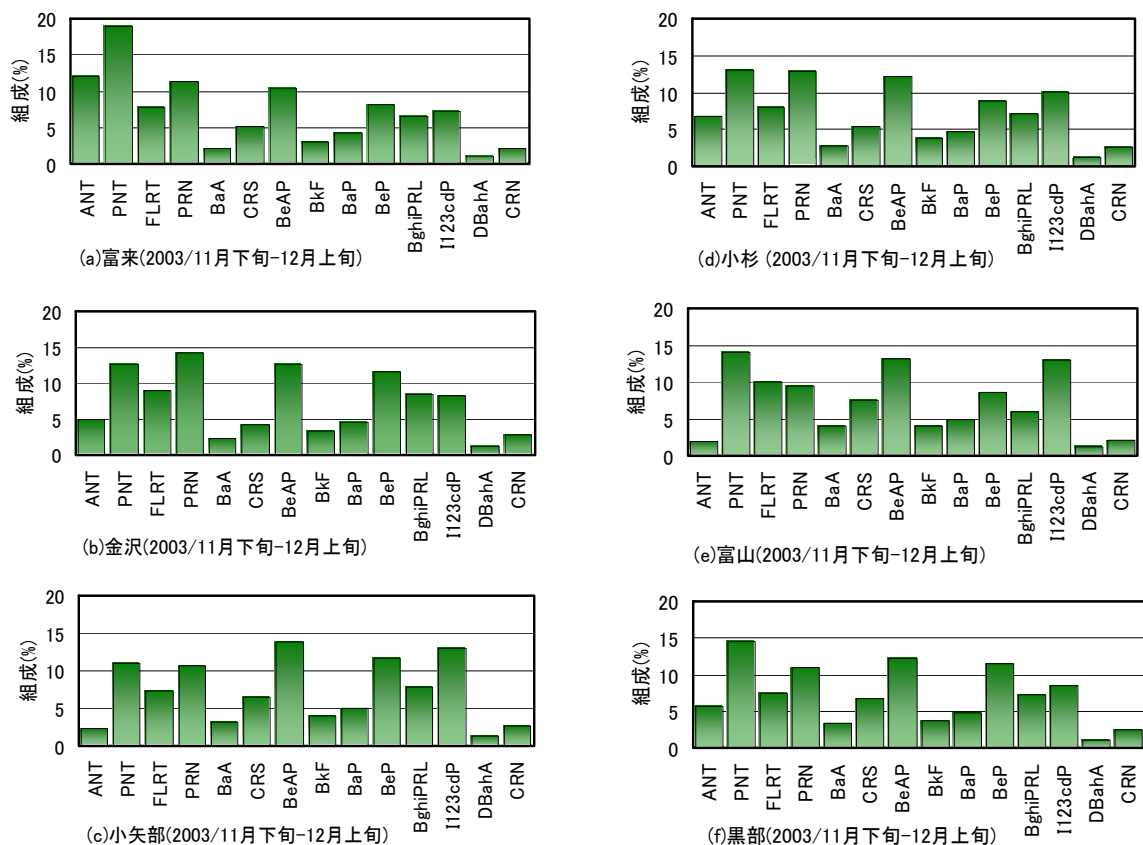


図4.4.6 PAHsの組成.

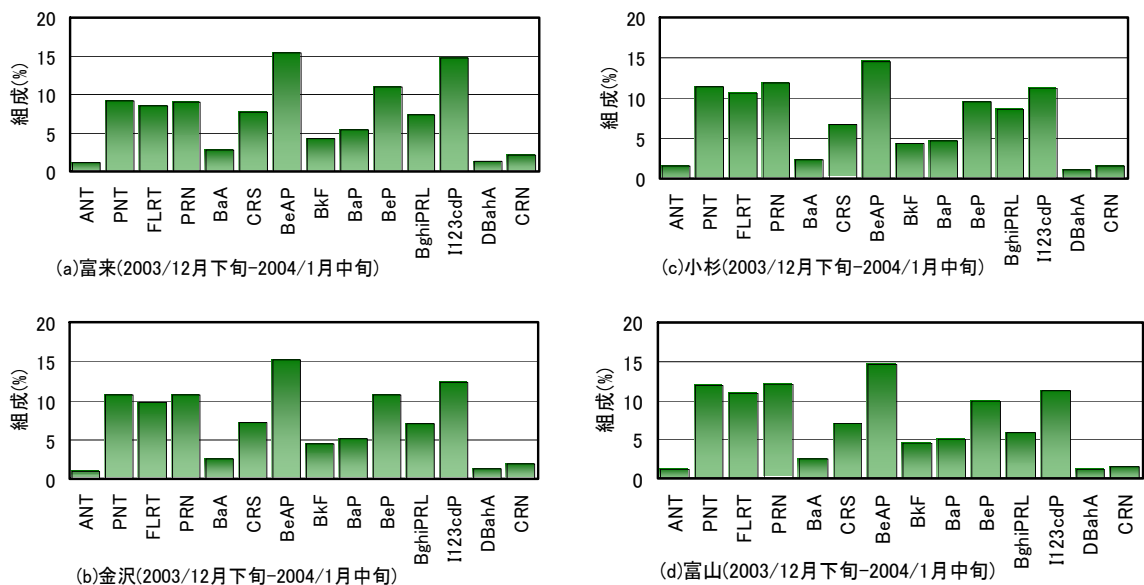
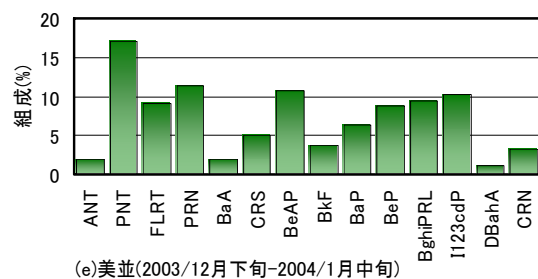


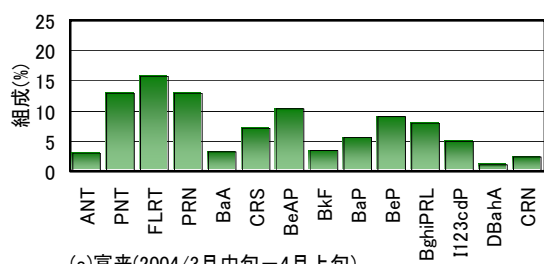
図4.4.7(a)~(d) PAHsの組成.

影響が少ないと考えられる富来でも降下量は北陸の他地点と同程度であり、また東海地方の美並では冬季の増加が認められず、北陸の諸地点よりかなり低かった。これらのことは、東アジア諸国から長距離輸送されてきたPAHsが脊梁山脈の日本海側で降水により降下し、東海地方へはあまり到達しないことを示していると考えられる。しかしながら、もちろん国内の都市活動の影響も無

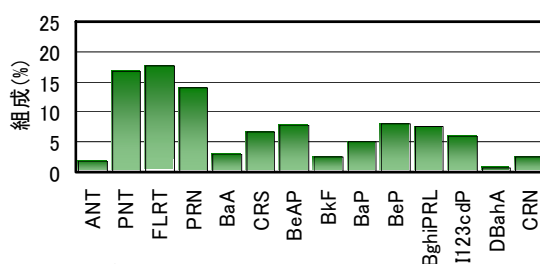


(e)美並(2003/12月下旬-2004/1月中旬)

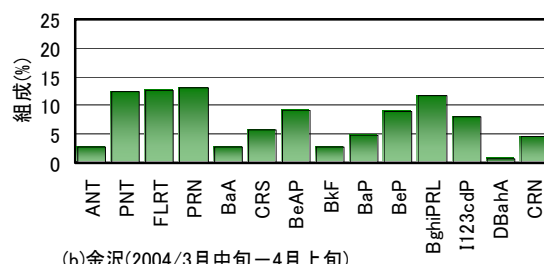
図4.4.7(e) PAHsの組成.



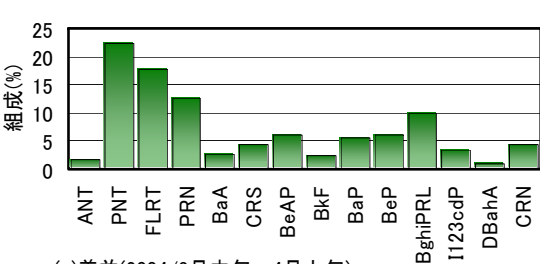
(a)富来(2004/3月中旬-4月上旬)



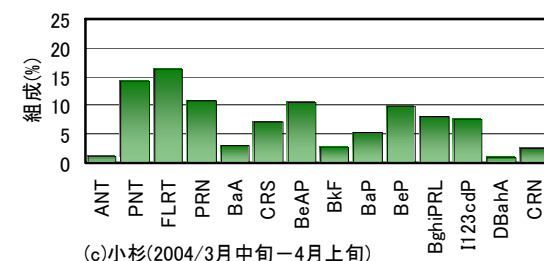
(d)富山(2004/3月中旬-4月上旬)



(b)金沢(2004/3月中旬-4月上旬)



(e)美並(2004/3月中旬-4月上旬)



(c)小杉(2004/3月中旬-4月上旬)

図4.4.8 PAHsの組成.

視できないと考えられる。

(2)PAHsの組成

全体としては、同じ採取期間の場合、どの地点も類似の傾向を示したが、地点による微妙な相違が認められた。また、時期による組成の変化が認められた。以下、採取期間ごとに詳細に検討する。

11月上旬～中旬は他の採取期間に比べ、地点間の相違が大きかった。全地点の共通点として、3～4環のPAHs、すなわちPNT、FLRT、PRNおよびBaAが多かった。とくにBaAが多いのは他の時期とは異なる特徴であった。11月下旬～12月上旬(図4.4.6(a)～(f)参照)は全体としては、PNT、FLRT、PRN、BeAP、BeP、I123cdPなどが多く、5～6環のPAHsの割合が増加した。ただ、富来は3環の低分子量PAHsが多かった。前期間に多く含まれていたBaAの割合が減少し、分子

表4.4.2 2年目の調査(2004-5)における
採取日数(単位:d).

期間	輪島	金沢	新湊	上市	美並	名古屋
11月上-中	18.1	19.0	18.3		19.0	18.9
11月下-12月上	19.9	19.0	18.9		21.0	21.0
12月中-下	18.0	19.2	21.0	17.8	17.0	17.1
12月下-1月中	22.0	18.8	15.0	17.8	20.0	20.0
1月中-2月上	20.0	22.0	26.8	26.0	24.0	24.0
2月上-下	21.0	21.2	20.1	21.0	22.0	21.0
3月上-中	22.0	21.9	22.0	21.0	20.0	21.1
3月下-4月上	20.0	18.1	20.9	20.0	20.9	20.9
4月中-下	16.0	16.1	16.0	14.9	15.0	15.0

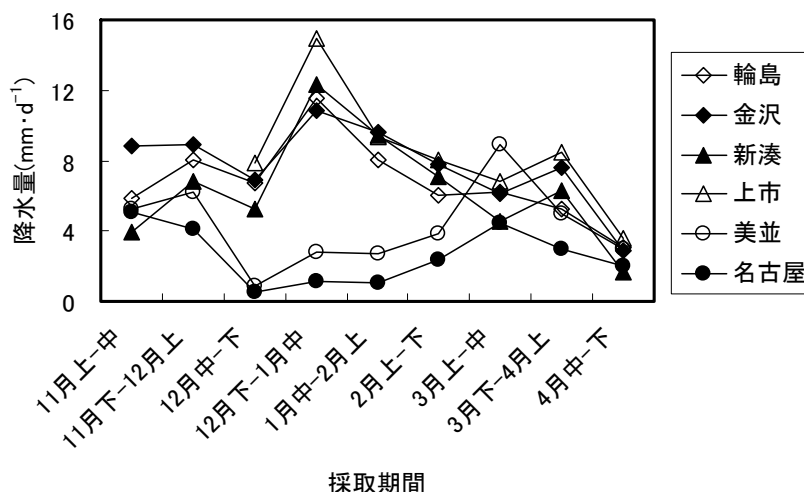


図4.4.9 2年目の調査(2004-5)における
1日あたり降水量.

量の同じCRSがどの地点も増加した.

12月上旬～中旬では東海地方の美並でも調査を開始した. どの地点も3～6環, とくにPNT, FLRT, PRN, BeAPおよびBePが多いのが特徴であった. 美並では低分子量のPAHsが若干多かった. 12月下旬～1月中旬(図4.4.7(a)～(e)参照)でも, 北陸の4地点は類似していた. 6環のBghiPRLとI123cdPが前期間より増加しているのが特徴であった. 美並でも北陸と類似していたが, 低分子量PAHsがやや多かった. 1月下旬～2月中旬でも, 北陸の4地点は類似していた. 3～5環のPAHsが再び増加した. 前期間同様, 美並は北陸と類似していたが, 低分子量PAHsがやや多かった.

2月中旬～3月中旬においては, 富来と金沢が類似しており, 3～6環のPAHsが多かった. また, 小杉と富山も類似しており, 3～4環のPAHsが多かった. 美並は低分子量PAHsが多い傾向にあった. 3月中旬～4月上旬(図4.4.8(a)～(e)参照)は, 北陸の4地点が類似しており, 5～6環のPAHsが少なくなり, 3～4環が多くなった. 美並は低分子量PAHsが多い傾向にあった.

以上のように全体としては, 同じ採取期間の場合, どの地点も類似の傾向を示したが, 地点による微妙な相違が認められた. とくに, 東海地方の美並は低分子量のPAHsが多い傾向にあった. 組成の経月変化については, 降下量が最も多くなる12月下旬～1月中旬を中心に5～6環のPAHsの割合が多くなったが, 11月と3～4月は3～4環のPAHsの割合が多かった.

4.4.2.2 2年目(2004/11～2005/4)の調査結果

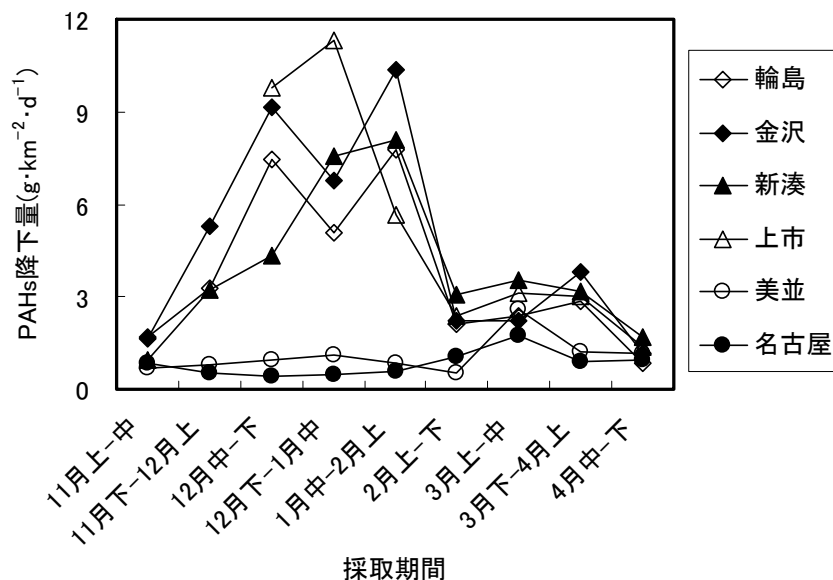


図4.4.10 2年目の調査(2004-5)における
1日あたりのPAHs降下量.

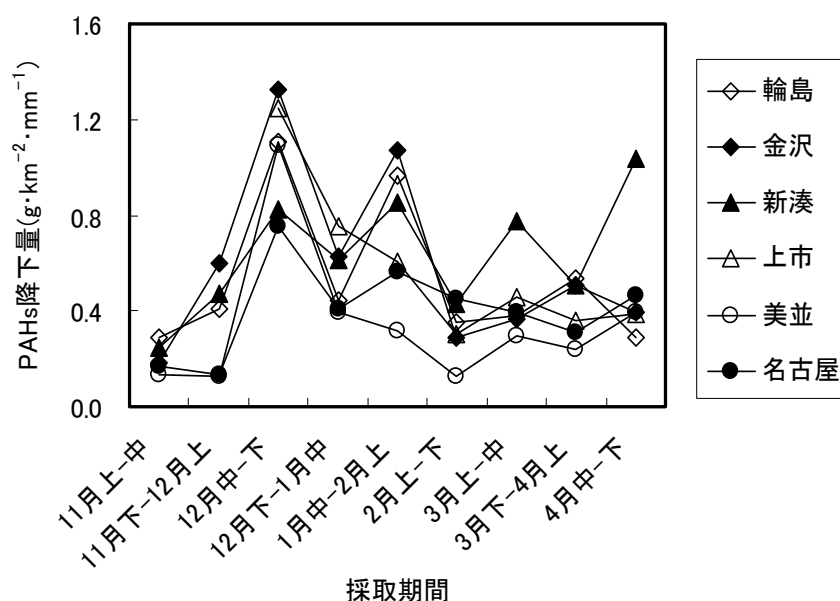


図4.4.11 2年目の調査(2004-5)における
降水量1mmあたりのPAHs降下量.

(1)PAHsの降下量

表4.4.2に各採取期間の採取日数を示す。最短15日，最長27日であり，4月中旬～下旬の採取期間を除き，平均20日程度であり，1年目の調査よりバラツキを小さくした。また，図4.4.9は1日あたりの降水量を示している。12月から2月までは冬型の気圧配置の影響で，東海地方(とくに名古屋)の降水量が北陸に比べ非常に少なかった。北陸地方で1日あたりの降水量が多かったのは，12月下旬～1月中旬のみであり，他の期間は，4月中旬～下旬で少なかったのを除き，ほとんど同程度であった。北陸地方の中では上市の降水量が多い傾向にあった。これは上市が立山連峰の山麓にあるためである。

図4.4.10は各調査地点における単位面積および1日あたりの降下量(単位: $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$)を示したものである。図から明らかなように、東海地方では11月下旬から2月下旬まで北陸地方に比べ、降下量が顕著に少なかった。また、冬型の気圧配置が優勢ではない11月と3月、4月では東海地方における降下量が北陸地方と同程度となった。冬季に東海地方の降下量が少なかったのは、図4.4.9で見たように降水量が少なかったことが第一の原因である。しかし、濃度に相当する降水量1mmあたりの降下量(単位: $\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{mm}^{-1}$, 図4.4.11参照)で見ても、美並ではその値が小さいことがわかり、それも原因の一つである。名古屋では降水量1mmあたりの降下量は北陸の最低レベル程度であり、明らかに美並より多く、名古屋の大都市圏における発生源の寄与が考えられる。

一方、北陸地方では11月下旬から2月下旬まで1日あたり降下量が増大したが、これは降水量と降水量1mmあたりの降下量の増大が原因である。後者は化石燃料消費量の増加に由来すると考えられる。北陸地方の都市・都市近郊部(金沢、新湊)と農村部・山間部(輪島、上市)とを比較すると、降水量1mmあたりの降下量では都市・都市近郊部がやや高い傾向にあった(図4.4.11参照)が、農村部・山間部においても都市部と同程度の降下量が認められたことは注目される。

以上のように、11月下旬から2月下旬にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した。しかも、農村部・山間部においても降水量1mmあたりの降下量は都市・都市近郊部とさほど差がなかった。しかし、東海地方の農村部・山間部にある美並では冬季の増加があまり認められず、北陸の諸地点より低かった。また、名古屋では降水量1mmあたりの降下量が美並よりも大きかった。これらのことは、東アジア諸国から長距離輸送されてきたPAHsが脊梁山脈の日本海側で降水により降下し、東海地方へはあまり到達していないが、都市部では国内起源の発生源の寄与で再びPAHs降下量が増大していることを示していると考えられる。名古屋については1年目に調査を実施しなかったため比較できないが、以上の結果は1年目の調査結果と基本的に一致している。

(2)PAHsの組成

図4.4.12(a)~(e)に11月上旬~中旬のPAHs組成を、図4.4.13(a)~(f)に12月下旬~1月中旬のPAHs組成を、そして図4.4.14(a)~(f)に3月上旬~中旬のPAHs組成を示す。PAHs組成に関する特徴を挙げると以下のとおりである。

①季節にかかわらず多く含まれている成分はPNT, FLRT, PRN, BeAP, BeP, BghiPRLなどであり、1年目の調査結果と同様であった。

②11月上旬から12月上旬において北陸の3地点ではFLRTが最も多く、次いでPNTおよびBeAPが多かった。それに対し、東海の2地点ではPNTおよびFLRTの順となっていた。

③季節の進行とともに3~4環のPAHs、とくにFLRTが増加した。その結果、名古屋では12月中旬から2月上旬までFLRT>PNTとなった。しかし、美並では3月下旬~4月上旬を除いてPNT>FLRTのままであった。低分子量のPAHsが多いというこの傾向は1年目の調査でも認められた。美並は市街地などの発生源から最も離れており、遠くまで移動可能なガス状や微粒子になりやすい低分子量のPAHsの比率が多くなるものと考えられる。

④2月上旬~下旬においては北陸、東海いずれの地点もPNT>FLRTとなった。また、3月下旬~4月上旬ではいずれの地点もFLRT>PNTとなった。他の成分も類似していることを考えると、これらの期間における北陸から東海に至る広域的な汚染を示しているものと考えられる。

⑤3~4環のPAHsの比率は、北陸平均で53.5%(11月上旬~中旬)→68.0%(12月下旬~1月中旬)→54.0%(3月下旬~4月上旬)と変化した。東海平均では57.9%(11月上旬~中旬)→66.2%(12

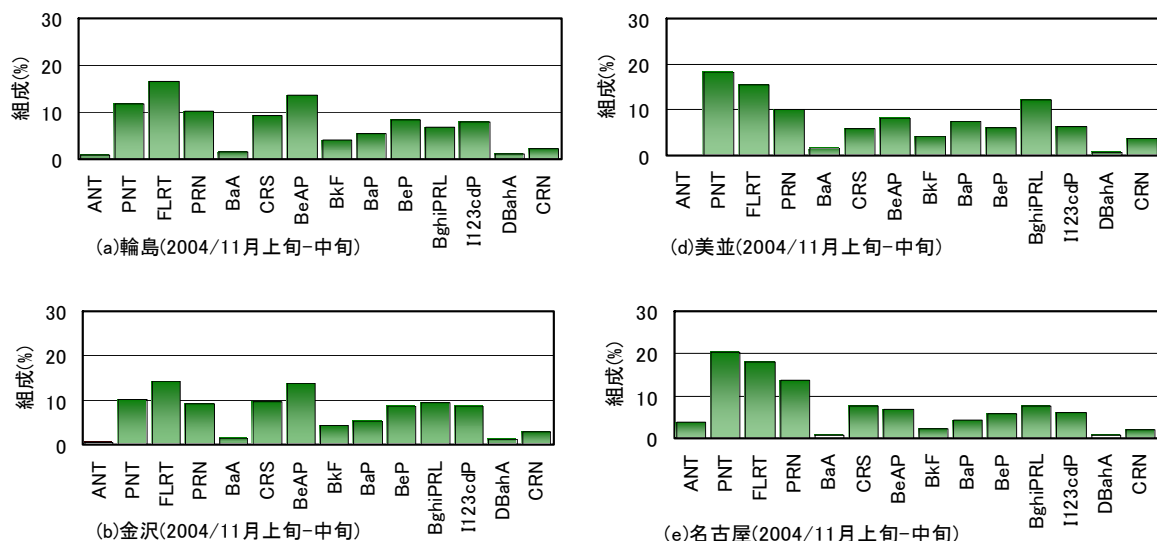


図4.4.12 PAHsの組成.

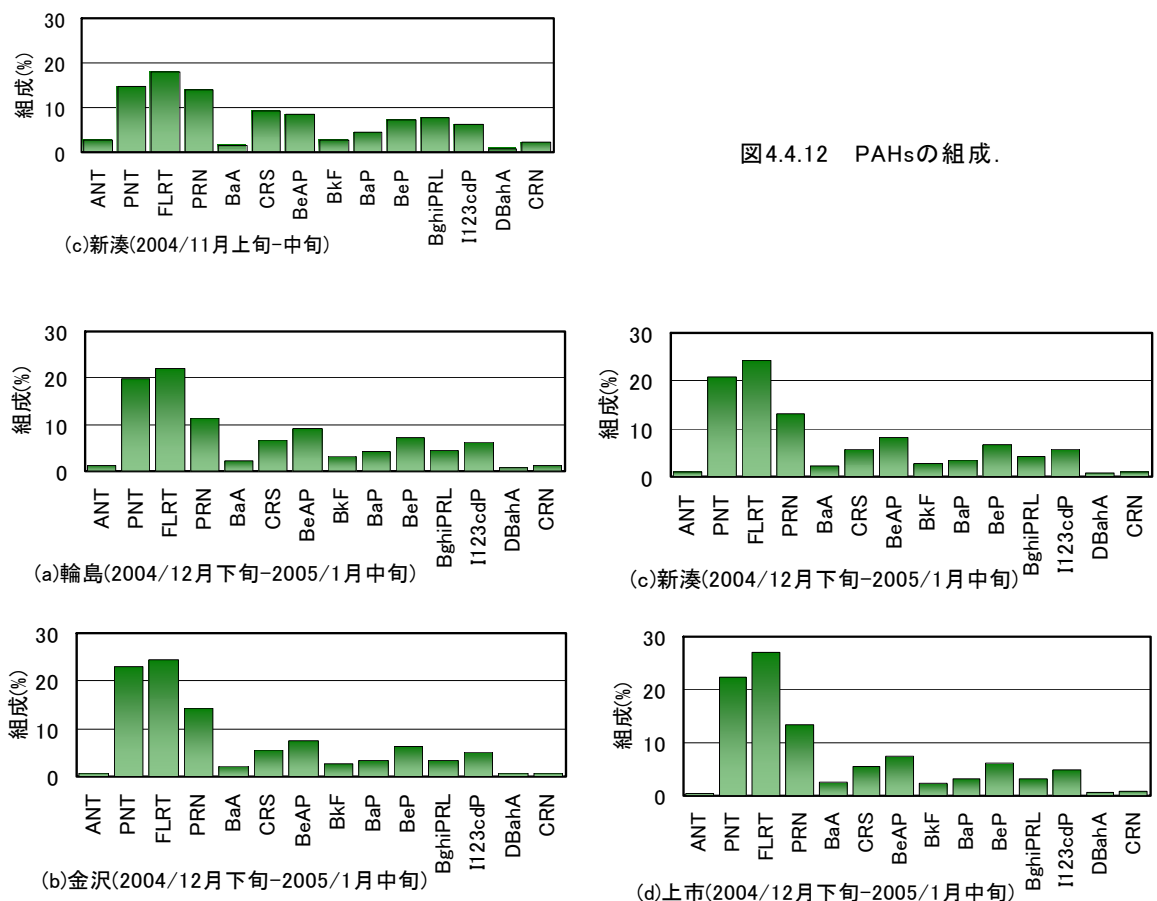


図4.4.13(a)~(d) PAHsの組成.

月下旬～1月中旬)→58.9%(3月下旬～4月上旬)であり、変化はやや小さかったが、傾向は北陸と一致した。1年目の調査では、この傾向とは逆に5～7環のPAHsの比率が冬季に増加しているので、4.4.2.4節でさらに詳しく解析する。

以上のように北陸地方と東海地方では組成とその変化の様子が異なっていることが多かったが、時期によっては北陸から東海まで類似していることもあった。また、北陸地方では都市・都市近郊部も農村部・山間部も組成とその変化が類似しており、発生源からの広域的な汚染が考えら

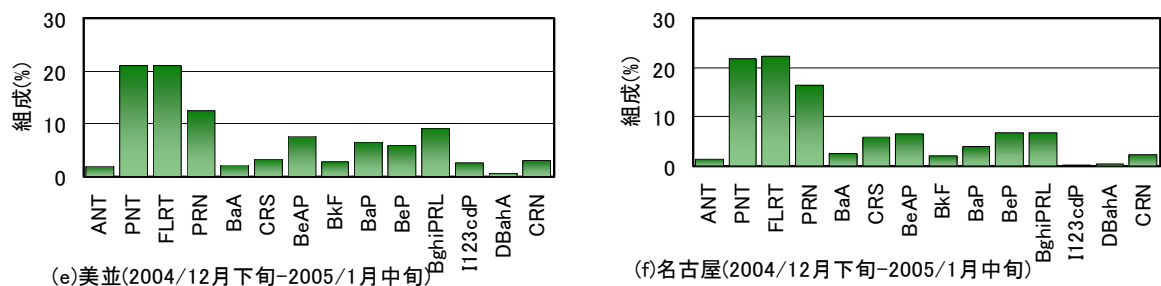


図4.4.13(e)~(f) PAHsの組成.

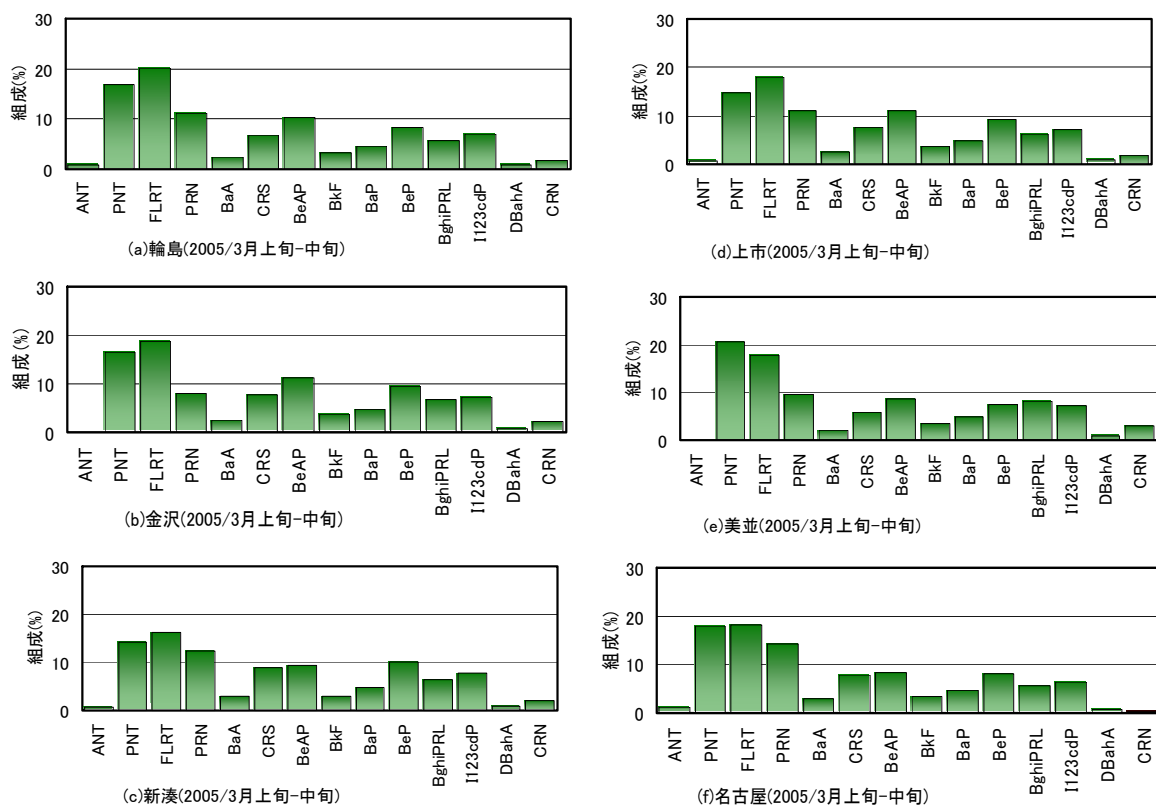


図4.4.14 PAHsの組成.

れた．一方，東海地方の美並と名古屋は相違する点があった．これは名古屋の大都市圏における発生源の影響と考えられた．

4.4.2.3 クラスター分析による季節および地域変動特性の解析

前2節で見たように，11月下旬から2月にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した．しかも，農村部・山間部においてもPAHs降下量は都市・都市近郊部とさほど差がなかった．しかし，東海地方では1日あたりのPAHs降下量の冬季における増加が認められず，北陸の諸地点よりかなり低かった．1mmあたりのPAHs降下量でも農村部・山間部の美並では北陸よりかなり低かった．名古屋では北陸の最低レベル程度であった．

一方，PAHsの組成は北陸地方と東海地方とでは異なっていることが多かったが，時期によっては北陸から東海まで類似していることもあった．概して言うと，東海地方では低分子量のPAHsが多い傾向にあった．また，北陸地方では都市・都市近郊部も農村部・山間部も組成とその変化が

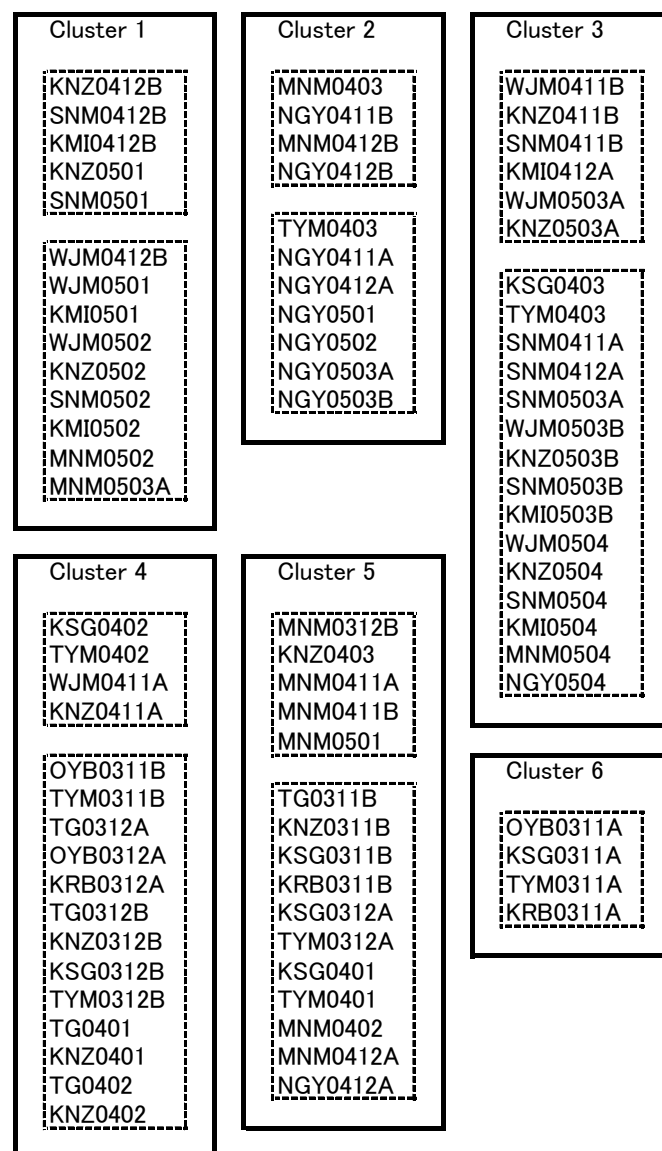


図4.4.15 クラスタ分析結果
(ユークリッド距離, ウォード法).

類似しており, 発生源からの広域的な汚染が考えられた. 東海地方の美並と名古屋は相違する点があった. これは名古屋の大都市圏における発生源の影響と考えられた. 組成の経月変化では, PAHs降下量が最も多くなる12月下旬~1月中旬を中心に, 1年目は5~6環のPAHsの割合が多くなったが, 2年目では3~4環のPAHsの割合が多くなった.

本節ではクラスタ分析を適用することによって, 前2節において定性的に解析したPAHsの組成とその変化を, 統計的手法を用いて解析した. すなわち, PAHs14成分の組成(百分率)を変数, 各地点における各回のデータをケースとして, クラスタ分析を適用し, ケースのグループ分けを試み, 地点間の類似性(地域変動)とともに季節変化も解析した. 調査地点は4~6地点, 調査回数は16回であるが, 欠測があるので, 全部で87ケースである. 使用した統計ソフトはSTATISTICAであり, 距離測定法はユークリッド距離, 結合法はウォード法を用いた. 解析の結果, 結合距離25により6つのクラスターに分類された(図4.4.15参照). さらに, 各クラスターはいくつかのサブクラスター(図中の破線で囲んだクラスター)に分類された. 図中のケース名はTG0401

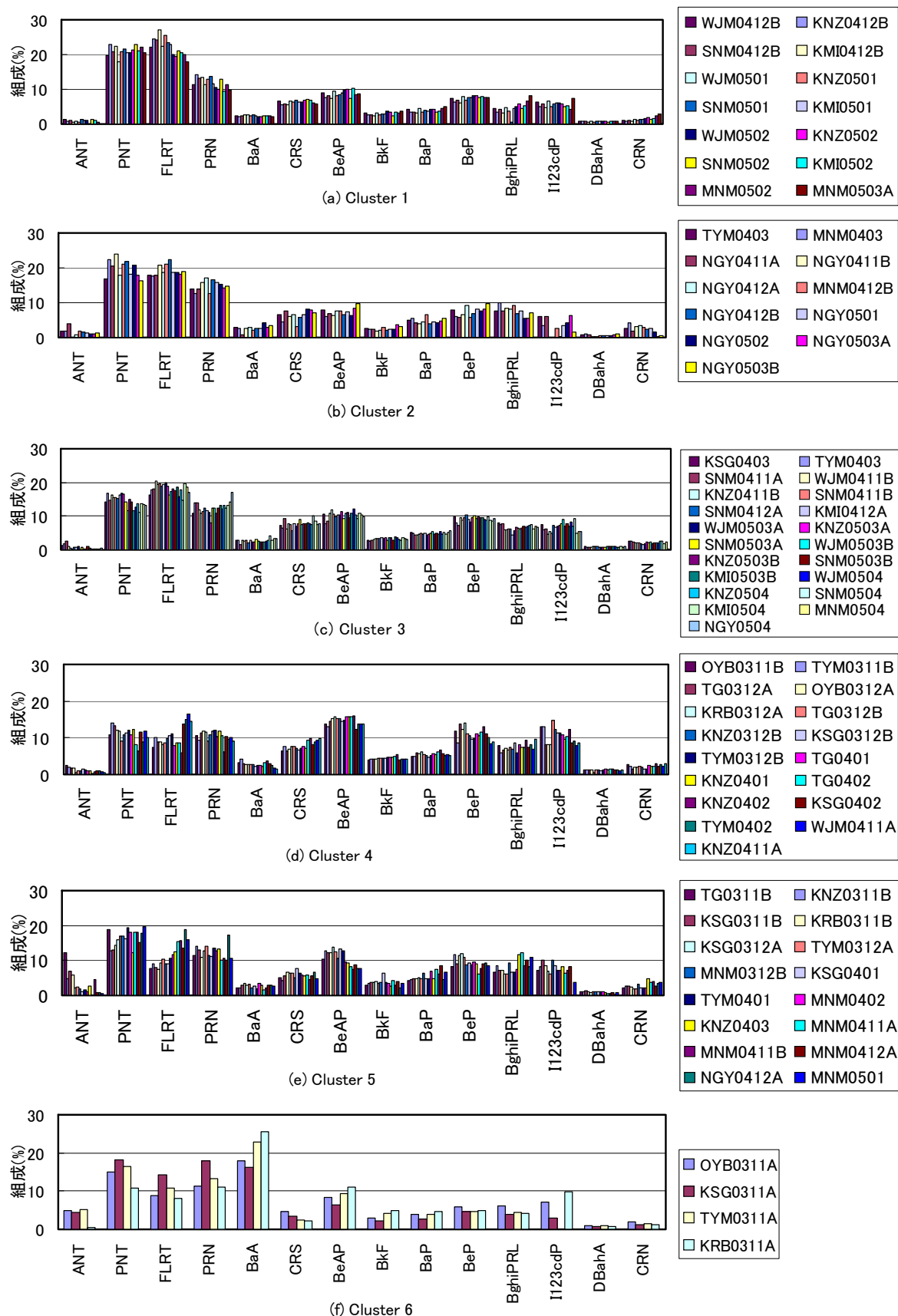


図4.4.16 クラスタごとのPAHs組成.

のように地点名の略号+年月という形式で表示した. 末尾にAかBが付いているのはそれぞれ月

の前半, 後半を示す. 地点名の略号は輪島, 富来, 金沢, 小矢部, 新湊, 小杉, 富山, 上市, 黒部, 美並および名古屋を, それぞれWJM, TG, KNZ, OYB, SNM, KSG, TYM, KMI, KRB, MNMおよびNGYとした. おもに時間を追って特徴を列挙する.

①クラスター6(図4.4.16(f)参照)は北陸の1年目の11月前半のケースであった. BaAが21%(全ケースの平均値であり, 以下同様)と特異的に高かった. PNT, PRNおよびFLRTが10%以上であった.

②クラスター5(図4.4.16(e)参照)は北陸の1年目の初冬期と美並のケースが多く含まれ, 低分子量のPAHsが多かった. PNT(17%)に次いでPRN(12%)が多く, FLRTおよびBeAPが10%以上であった.

③クラスター4(図4.4.16(d)参照)は北陸の1年目の厳冬期(12月から2月まで)のケースであり, 一部初冬期のケースも含まれた. BeAPが平均15%で最も多く, PNT, FLRT, PRN, BePおよびI123cdPが10~11%となっており, 3環のPAHsが低くなり, 5環のPAHsが高くなったのが特徴である.

④クラスター3(図4.4.16(c)参照)は北陸の2年目の初冬期(11~12月前半)と春期(3~4月)のケースであり, 1年目の春期のケースも若干含まれた. FLRT(18%), PNT(14%)およびPRN(12%)が多く, 次いでBeAP(10%), BeP(9%)など5環のPAHsも多かった.

⑤クラスター1(図4.4.16(a)参照)は北陸の2年目の厳冬期(12月後半から2月まで)のケースであり, 美並の2月, 3月前半も含まれた. FLRTとPNTが平均21~22%と多く, 次いでPRNが12%であった.

⑥クラスター2(図4.4.16(b)参照)は名古屋のケースが中心であり, 美並も含まれた. PNT(20%), FLRT(19%), 次いでPRN(15%)が多かった. 自動車の排気ガスで高くなるBghiPRLとCRNがやや多く, 大都市の特徴が出ていると考えられる.

⑦美並は以上のようにクラスター5に最も多く分類されたが, クラスター1~3にも分類された. 北陸の1年目の初冬期に類似するケースが多かったが, 名古屋に類似するケースや北陸から東海まで同じクラスターの場合もあり, これは気流に関係していると考えられる.

以上のように北陸と東海で相違があり, さらに東海の中では美並と名古屋に相違があった. また北陸では地点間の相違よりも時期による相違の方が大きく, 発生源が類似している, または汚染が広域に及んでいる可能性が示された. これは1, 2年目とも共通するが, 季節変化の様子は1, 2年目で違う傾向となった. すなわち, 北陸では1年目の厳冬期には5環のPAHsの組成が高くなったが, 2年目の厳冬期には3, 4環のPAHsの組成が高くなった. この違いには気流や気象条件が関係していると考えられる. そこで次節では重回帰分析を用いて気象条件の影響を解析する.

4.4.2.4 重回帰分析による気象条件の影響の解析

高分子量のPAHsが全PAHsに占める割合(百分率, 以下HMPAHとする)および低分子量のPAHsが全PAHsに占める割合(百分率, 以下LMPAHとする)を目的変数(y_1 , y_2)とする重回帰分析を実施し, PAHsの組成変化に対する気象条件の影響を解析した. 説明変数には下記の6種類の気象条件を使用した. すなわち, 各サンプル採取時における1日あたりの降水量(x_1), 1日あたりの降雪の深さ(x_2), 日平均気温の平均値(x_3), 全天日射量の平均値(x_4), 南ないし西の風の頻度(南西風頻度, x_5), 西ないし北の風の頻度(北西風頻度, x_6)を説明変数とした. なお, 南ないし西の風とは, 真北を 0° とし, 時計回りに角度を表示した場合の風向が 180° から 270° までの風であり, 西ないし北の風とは 270° から 360° までの風である. 以下に説明変数の詳細を示す.

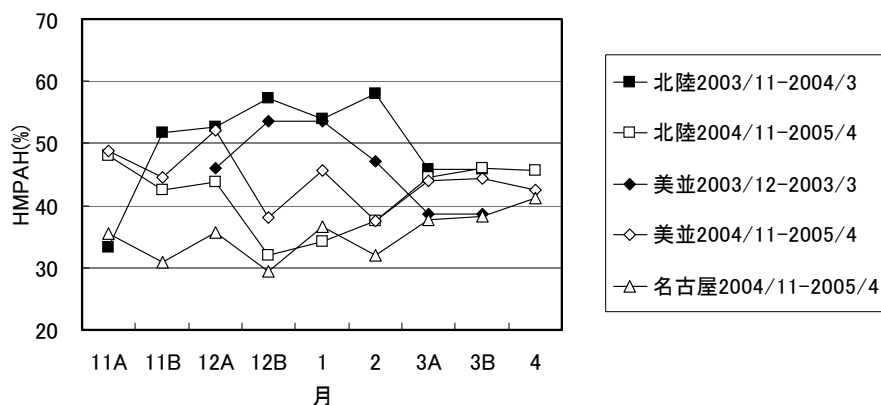


図4.4.17 HMPAHの経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

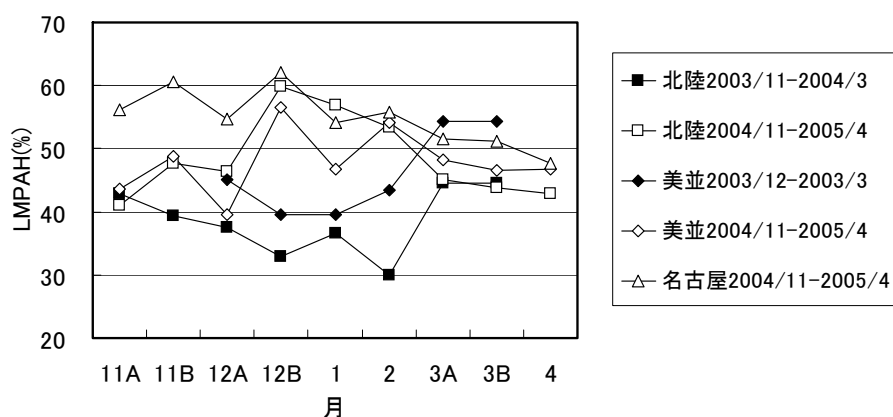


図4.4.18 LMPAHの経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

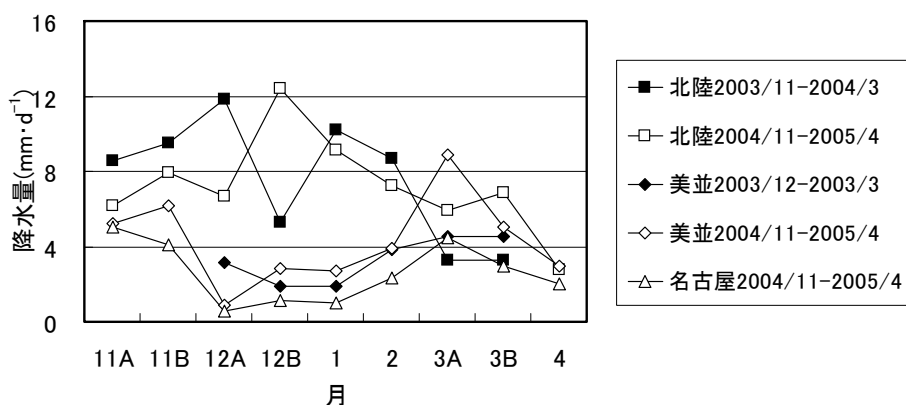


図4.4.19 降水量の経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

①HMPAH(図4.4.17参照): 分子量252から300までのPAHs, すなわちBeAP, BkF, BaP, BeP, BghiPRL, I123cdP, DBahAおよびCRNの合計量が全PAHsに占める割合とする. 図に示すように, 1年目における北陸の平均値は厳冬期に50~60%まで上昇した. 美並においても厳冬期に増加したが, 北陸より5~10%低かった. 2年目では逆に北陸の平均値は厳冬期に30~40%まで減少した. 美並は北陸より5~10%高く, 名古屋は常時30~40%と最も低かった.

②LMPAH(図4.4.18参照): 分子量178または202, すなわちANT, PNT, FLRTおよびPRNの合

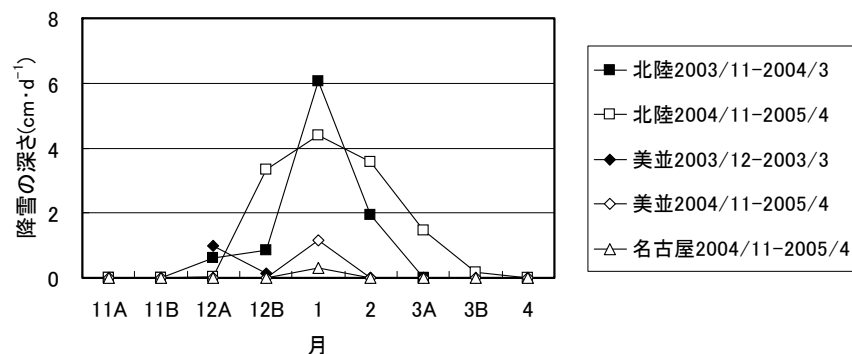


図4.4.20 降雪の深さの経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

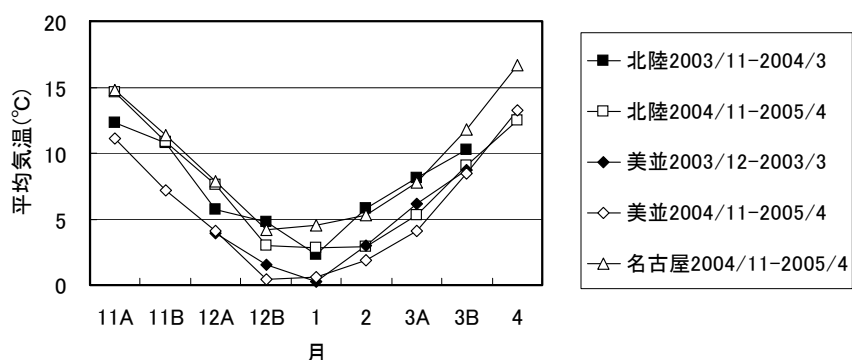


図4.4.21 平均気温の経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

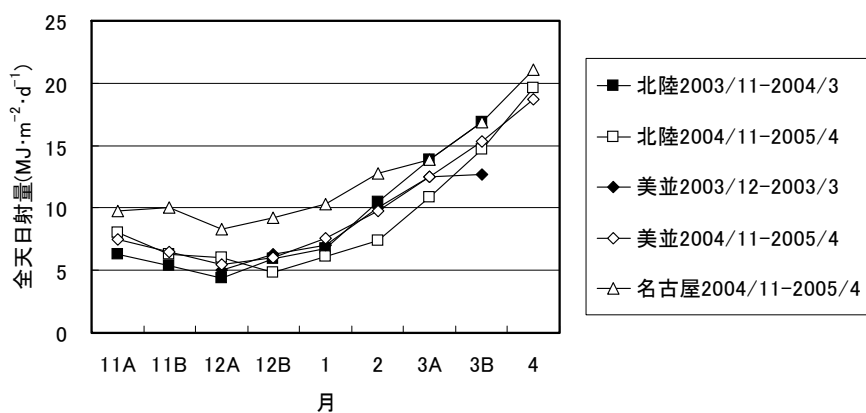


図4.4.22 全日放射量の経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

計量が全PAHsに占める割合とする. HMPAHと逆の傾向があり, 1年目における北陸の平均値は厳冬期に30~40%まで低下した. 美並においても厳冬期に低下したが, 北陸より5~10%高かった. 2年目では逆に北陸の平均値は厳冬期に50~60%まで増加した. 美並は厳冬期に北陸より5~10%低かったが, 変化は小さかった. 名古屋は常時50~60%で変化は小さかった.

③1日あたりの降水量(単位: $\text{mm} \cdot \text{d}^{-1}$, 図4.4.19参照): 各サンプルの採取期間における総降水量を採取日数で除した値とする. 降水量が多いとガス状のPAHsが取り込まれやすく, したがって蒸発しやすい低分子量のPAHsの割合が多くなると考えられる. しかし, 降雨強度が大きくなると, 大気が洗浄され, その後の取込量は一時減少する. 冬型の気圧配置が発達する厳冬期におい

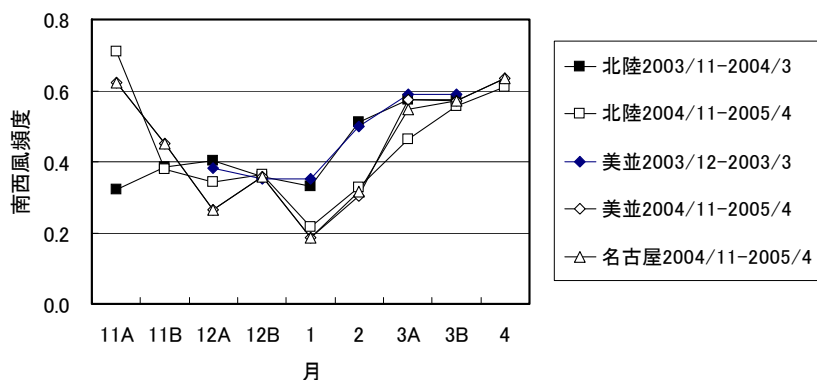


図4.4.23 南西風頻度の経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

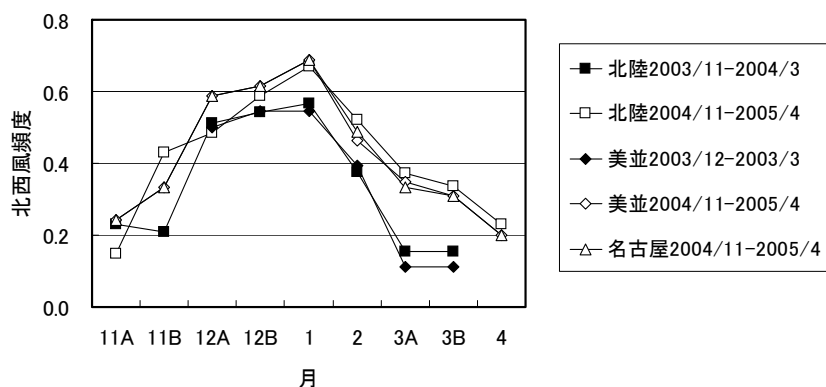


図4.4.24 北西風頻度の経月変化. 月のA, Bは前半, 後半を示す.

て, 例年は北陸で降水量が多くなり, 東海で少なくなる. 本調査の2年間も基本的にはその傾向が認められたが, 12月における北陸の降水量が1年目と2年目とでは大きく異なった. また, 美並と名古屋の降水量は $2\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}$ 程度美並の方が多かった.

④1日あたりの降雪の深さ(単位: $\text{cm}\cdot\text{d}^{-1}$, 図4.4.20参照): 各サンプルの採取期間における降雪の深さの合計値を採取日数で除した値とする. 雪の粒子は雨滴に比べ断面積が大きいので, 降雪が多いとPAHsの取込量が多くなると考えられる. とくに, 低分子量のPAHsの取込が多くなると言われている. 降雪の深さのデータとしては気象庁ホームページの気象観測(電子閲覧室)のデータを使用した(以下, 電子閲覧室とする). 使用したデータの観測地点とそれに対応する本研究の調査地点(()内に示す)は以下のとおりである; 輪島(輪島, 富来), 金沢(金沢), 伏木(小矢部, 新湊, 小杉), 富山(富山, 上市, 黒部), 岐阜(美並), 名古屋(名古屋). 北陸の2年目の降雪の深さは1年目と比較して長期間(12月後半から2月まで)高い値を維持した.

⑤日平均気温の平均値(単位: $^{\circ}\text{C}$, 図4.4.21参照): 各サンプルの採取期間における日平均気温の平均値とする. 気温が高くなると, とくに低分子量PAHsの蒸発量が多くなり, 大気中の濃度も高くなる. それに伴い, 降水中に取り込まれる量も多くなると考えられる. 使用したデータは電子閲覧室のデータであり, 観測地点とそれに対応する調査地点(()内に示す)は以下のとおりである; 輪島(輪島), 富来(富来), 金沢(金沢), 砺波(小矢部), 伏木(新湊, 小杉), 富山(富山, 上市), 魚津(黒部), 八幡(美並), 名古屋(名古屋). 名古屋, 北陸, 美並の順に平均気温は低くなった. また, 北陸では12月前半までは1年目の方が, 12月後半からは2年目の方が平均気温が低か

った。

⑥1日あたり全天日射量(単位: $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 図4.4.22参照): 各サンプルの採取期間における全天日射量の合計値を採取日数で除した値とする。日射量が大きくなるとPAHsは光分解を受けやすくなると考えられる。使用したデータは電子閲覧室のデータであり, 近傍の観測地点は輪島, 富山, 名古屋の3箇所のみなので, 他の地点は月ごとの日照時間と全天日射量との回帰式から求めた。日照時間の観測地点は上記3地点のほか, 砺波, 伏木, 魚津および八幡にもある。使用した全天日射量または日照時間の観測地点とそれに対応する調査地点(()内に示す)は以下のとおりである; 輪島(輪島), 輪島(富来), 金沢(金沢), 砺波(小矢部), 伏木(新湊, 小杉), 富山(富山, 上市), 魚津(黒部), 八幡(美並), 名古屋(名古屋)。北陸と美並は同程度で, 名古屋の11月から2月の値はそれらより $3\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 高かった。

⑦南西風頻度(図4.4.23参照)および北西風頻度(図4.4.24参照): CD-ROM版気象月報(気象庁編)に収録されている900hPa(およそ地上1000m)における風向データ(1日2回の観測値)から, 各サンプルの採取期間における南西風頻度および北西風頻度を算出した。北陸東海の気流データの代表地点として輪島のデータを, すべての調査地点に対して使用した。900hPaにおける風向は地上風の風向よりも安定しており, かつ偏西風の影響を受けて西よりの風が多かったが, 冬季(12月~2月)は冬型の気圧配置のため北西の風が多くなった。また, 1年目より2年目の方が北西風頻度が10%程度以上高かった。

表4.4.3(a)(b)に重回帰分析の結果を示す。表に示したように目的変数はHMPAHとLMPAHの2とおり, また解析に使用するデータは北陸東海全地点の全データ, 北陸全地点の全データならびに北陸全地点の厳冬期データ(12月から2月のデータ)の3とおり, さらに変数選択法は全変数を用いる方法, 変数増加法, 変数減少法ならびに変数増減法の4とおりとした。したがって, 24とおりの組合せがあるが, 解析結果が同一となるケースがあったので, 17ケースに整理した。表4.4.3(a)は得られた重回帰式の標準偏回帰係数の値と偏回帰係数の有意性の検定結果をまとめたものであり, 表4.4.3(b)はF値とそれに対応する有意水準, 重回帰式の検定結果および自由度調整済み重相関係数を示したものである。

目的変数がHMPAHであるCase 1~7の解析結果を見ると, 南西風頻度の説明能力が大きいことがわかった。すなわち, 変数を選択する解析において南西風頻度はどのケースでも選択されており, しかもCase 1~7のどのケースでもその偏回帰係数が有意水準1%または5%で有意となった。南西風頻度の偏回帰係数は正の値であり, 南西風頻度が大きくなるとHMPAHが多くなることがわかった。南西風は南風から西風の間であり, 北陸東海地方からすると西日本あるいは中国華南を通過する風向である。よって, 南西風頻度が大きいと国内起源あるいは大陸起源であれば中国の華南起源の影響がより大きいものと考えられ, その場合にHMPAHが多くなることを示している。次に, 説明能力の大きいのは降水量であり, Case 5~8で偏回帰係数が有意水準5%で有意となった。偏回帰係数の符号は負であり, とくに, 北陸の厳冬期にデータを限定した場合, 降水量が大きくなるとHMPAHは小さくなることがわかった。先に述べたように降水量が大きいと低分子量のPAHsが取り込まれやすいと考えられ, その結果HMPAHが小さくなるものと考えられる。また, 全天日射量も説明能力があると考えられる。偏回帰係数の符号は負であり, 全天日射量が大きいとHMPAHが小さくなることがわかった。これは全天日射量が大きい場合, 光分解により高分子量のPAHsが分解されることを示している。

一方, 目的変数がLMPAHであるCase 9~17の解析結果では唯一Case 9が重回帰式の検定で

表4.4.3(a) 重回帰分析の結果(1).

ケースNo.	使用データ	変数選択法	目的変数	標準偏回帰係数					
				x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
Case 1	北陸東海全データ	A	HMPAH	0.028	-0.173	-0.372	-0.346*	0.498**	-0.140
Case 2	北陸東海全データ	B, C, D	HMPAH	-0.200	-	-	-0.363**	0.566**	-
Case 3	北陸全データ	A	HMPAH	-0.115	-0.329	-0.567*	-0.387	0.552**	-0.188
Case 4	北陸全データ	B, C	HMPAH	-	-	-	-0.306	0.497**	-
Case 5	北陸全データ	D	HMPAH	-0.449*	-0.363*	-	-0.297	0.596**	-
Case 6	北陸厳冬期データ	A	HMPAH	-0.508*	0.146	0.339	-0.267	1.324*	1.187
Case 7	北陸厳冬期データ	B, C	HMPAH	-0.380*	-	-	-0.607*	0.683**	-
Case 8	北陸厳冬期データ	D	HMPAH	-0.479*	-	-	-	1.333**	1.215*
Case 9	北陸東海全データ	A	LMPAH	-0.068	0.147	0.204	0.273	-0.240	0.297
Case 10	北陸東海全データ	B, C	LMPAH	-	-	-	0.222	-	0.347**
Case 11	北陸東海全データ	D	LMPAH	-	-	-	0.318*	-0.406**	-
Case 12	北陸全データ	A	LMPAH	0.120	0.283	0.376	0.347	-0.326	0.326
Case 13	北陸全データ	B, C	LMPAH	-	0.313*	-	-	-	-
Case 14	北陸全データ	D	LMPAH	-	0.218	-	0.239	-0.351	-
Case 15	北陸厳冬期データ	A	LMPAH	0.510*	-0.154	-0.374	0.196	-1.389**	-1.315
Case 16	北陸厳冬期データ	B, C	LMPAH	0.372*	-	-	0.578*	-0.683**	-
Case 17	北陸厳冬期データ	D	LMPAH	0.482*	-	-	-	-1.351**	-1.216*

(注) 変数選択法のA,B,C,Dはそれぞれ全変数, 変数増減法, 変数増加法, 変数減少法である.

説明変数は x_1 :1日あたり降水量, x_2 :1日あたり降雪の深さ, x_3 :日平均気温の平均値,

x_4 :1日あたり全天日射量, x_5 :南西風頻度, x_6 :北西風頻度である.

標準偏回帰係数の欄の**, *はそれぞれ有意水準1%, 5%で偏回帰係数が有意であったことを示す.

表4.4.3(b) 重回帰分析の結果(2).

ケースNo.	F値	有意水準	検定	R^2
Case 1	2.618	0.023	*	0.319
Case 2	4.534	0.005	**	0.331
Case 3	2.906	0.015	*	0.389
Case 4	4.602	0.014	*	0.318
Case 5	4.158	0.005	**	0.406
Case 6	2.757	0.030	*	0.476
Case 7	4.976	0.006	**	0.499
Case 8	4.966	0.006	**	0.498
Case 9	1.994	0.076		0.255
Case 10	4.309	0.017	*	0.267
Case 11	4.402	0.015	*	0.271
Case 12	2.310	0.046	*	0.331
Case 13	6.845	0.011	*	0.289
Case 14	3.665	0.017	*	0.333
Case 15	2.906	0.024	*	0.491
Case 16	5.037	0.006	**	0.502
Case 17	5.343	0.004	**	0.516

(注) 検定の欄の**, *はそれぞれ有意水準1%, 5%で

重回帰式が有意であったことを示す.

R^2 : 自由度調整済み重相関係数.

有意とはならなかった. 他は基本的にCase 1~7の結果の裏返しとなった. 説明能力の大きいのは南西風頻度や北西風頻度, 降水量および全天日射量であった. 南西風頻度が小さいとき, あるいは北西風頻度が大きいときLMPAHは大きくなる傾向が認められた. 北西風は西風から北風の間であり, 北陸東海地方からすると, 中国華北, 朝鮮半島, 日本海を通過する風向である. よって, 北西風頻度が大きい場合は大陸のこれらの地域起源の影響がより大きいときと考えられる. 降水量, 全天日射量に関しては前述したとおりである.

以上のようにPAHsの組成の変化に対して最も説明能力のある気象因子は南西風頻度あるいは北西風頻度といった風向であった. 次いで降水量や全天日射量も説明能力があった. 前節4.3で見たように降水中のPAHs濃度に対する気象条件の影響の解析でも, 低気圧の通過など気圧

配置パターン、次いで平均降水強度や平均気温の説明能力が大きかった。このように、とくに風向や低気圧の通過という大気塊の移動の状況によりPAHsの降水中濃度、降下量や組成が規定されていると考えられる。ただ、大気由来PAHsの国内起源の寄与率、あるいは東アジア諸国など国外起源の寄与率がそれぞれの程度なのか解明するためには、さらなる調査研究が必要である。また、降水量や降水強度はPAHsの降水による洗浄過程の重要性を示しており、気温、日射量は化石燃料消費量の季節変化特性との関連もあるが、PAHsの揮発性、光変換性といった物理化学的特性の重要性を示しているものと考えられる。

4.4.3 まとめ

冬季における降下量の増大の原因を明らかにすることを目的として、北陸地方から東海地方に至る調査地点で、PAHs大気降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明した。2003年から2005年までの2回の冬季に実施した調査研究から得られた結論は以下のとおりである。

①11月下旬から2月にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した。しかも、農村部・山間部においてもPAHs降下量は都市・都市近郊部と大きな差はなかった。しかし、東海地方では1日あたりのPAHs降下量の冬季における増加が認められず、北陸の諸地点よりかなり低かった。1mmあたりのPAHs降下量でも農村部・山間部の美並では北陸よりかなり低かった。名古屋では北陸の最低レベル程度であった。これらのことは、東アジア諸国から長距離輸送されてきたPAHsが脊梁山脈の日本海側で降水により降下し、東海地方へはあまり到達していないが、都市部では国内起源の発生源の寄与で再びPAHs降下量が増大していることを示していると考えられる。

②PAHsの組成は北陸地方と東海地方とでは異なっていることが多かったが、時期によっては北陸から東海まで類似していることもあった。概して言うと、東海地方では低分子量のPAHsが多い傾向にあった。また、北陸地方では都市・都市近郊部も農村部・山間部も組成とその変化が類似しており、発生源からの広域的な汚染が考えられた。東海地方の美並と名古屋は相違する点があった。これは名古屋の大都市圏における発生源の影響と考えられた。組成の経月変化では、PAHs降下量が最も多くなる12月下旬～1月中旬を中心に、1年目は5～6環のPAHsの割合が多くなったが、2年目では3～4環のPAHsの割合が多くなった。

③PAHs14成分の組成を変数としてクラスター分析を適用し、地点間の類似性(地域変動)とともに季節変化も解析した。その結果、前項②の結論を統計的にも確認できた。

④PAHsの組成変化に対する気象条件の影響を解析するため、重回帰分析を実施したところ、最も説明能力のある気象因子は南西風頻度あるいは北西風頻度といった風向であった。次いで降水量や全天日射量も説明能力があった。

4.5 結言

本章では大気由来の有害有機化学物質の一つとして多環芳香族炭化水素(PAHs)を取りあげ、大気降下物中のPAHs含有特性と降下量について解明した。また、変異原性についても言及した。

4.3節では、富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで実施した降水と乾性降下物それぞれに関する詳細調査の結果から、PAHs含有特性、降水の変異原性ならび

にPAHs降下量等について解明した。得られた結論は以下のとおりである。①降水中のPAHs全成分濃度は溶存態で $17.2\sim 296\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、懸濁態で $8.77\sim 1180\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、総量で $42.6\sim 1320\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、冬高夏低の傾向を示した。②重回帰分析によりPAHs濃度に及ぼす気象条件の影響を解析したところ、越境汚染に対応する気圧配置パターンと希釈効果に対応する平均降水強度の説明能力が大きいことがわかった。③低分子量のPAHsでは溶存態で存在する割合が一定程度あった。また、平衡状態と比べ、懸濁態への分配が $10\sim 10000$ 倍程度大きいことがわかった。④降水の変異原性は冬季に強く、夏季に弱い傾向を示し、PAHs濃度の季節変動と類似していた。一方、懸濁態よりも溶存態サンプルの変異原性の方が、また間接変異原性よりも直接変異原性の方が強いという特徴を示した。これはおもにNPAHsの寄与による可能性が高い。⑤PAHs全成分の年間降下量は降水で $710\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ および乾性降下物で $174\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であり、両者合わせると $884\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であった。降水に対して、乾性降下物による降下量は24.5%であり、無視できない大きさであった。

4.4節では、冬季における降下量の増大の原因を明らかにすることを目的として、北陸地方から東海地方に至る調査地点で、PAHs大気降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明した。2003年から2005年までの2回の冬季に実施した調査研究から得られた結論は以下のとおりである。①11月下旬から2月にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した。しかも、農村部・山間部においてもPAHs降下量は都市・都市近郊部とさほど差がなかった。しかし、東海地方では1日あたりのPAHs降下量の冬季における増加が認められず、北陸の諸地点よりかなり低かった。1mmあたりのPAHs降下量でも農村部・山間部の美並では北陸よりかなり低かった。名古屋では北陸の最低レベル程度であった。これらのことは、東アジア諸国から長距離輸送されてきたPAHsが脊梁山脈の日本海側で降水により降下し、東海地方へはあまり到達していないが、都市部では国内起源の発生源の寄与で再びPAHs降下量が増大していることを示していると考えられる。②PAHsの組成は北陸地方と東海地方とでは異なっていることが多かったが、時期によっては北陸から東海まで類似していることもあった。概して言うと、東海地方では低分子量のPAHsが多い傾向にあった。また、北陸地方では都市・都市近郊部も農村部・山間部も組成とその変化が類似しており、発生源からの広域的な汚染が考えられた。東海地方の美並と名古屋は相違する点があった。これは名古屋の大都市圏における発生源の影響と考えられた。組成の経月変化では、PAHs降下量が最も多くなる12月下旬～1月中旬を中心に、1年目は5～6環のPAHsの割合が多くなったが、2年目では3～4環のPAHsの割合が多くなった。③PAHs14成分の組成を変数としてクラスター分析を適用し、地点間の類似性(地域変動)とともに季節変化も解析した。その結果、前項②の結論を統計的にも確認できた。④PAHsの組成変化に対する気象条件の影響を解析するため、重回帰分析を実施したところ、最も説明能力のある気象因子は南西風頻度あるいは北西風頻度といった風向であった。次いで降水量や全天日射量も説明能力があった。

以上のように降水中のPAHs濃度、PAHs降下量でも、PAHsの組成でも気象条件、とくに低気圧の通過パターンや風向など大気塊の移動経路の重要性が示された。

4.6 参考文献

- Brun G.L., Howell G.D. and O'Neill(1991)Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada, *Environ. Sci. Technol.*, 25(7), pp.1249-1261.
- Karickhoff S.W., Brown D.S. and Scott T.A.(1979)Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments,*Water Research*, 13, pp.241-248.

- Kiss G., Varga-Puchony Z., Tolnai B., Varga B., Gelencsér A., Krivácsy Z. and Hlavay J.(2001) The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary, *Environmental Pollution*, 114, pp.55-61.
- Leister D.L. and Baker J.E.(1994)Atmospheric deposition of organic contaminants to the Chesapeake Bay, *Atmospheric Environment*, 28(8), pp.1499-1520.
- Leuenberger C., Czuczwa J., Heyerdahl E. and Giger W.(1988)Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog, *Atmospheric Environment*, 22(4), pp.695-705.
- Levsen K., Behnert S., Prieß B. and Winkeler H-D.(1991)The contamination of precipitation in Hannover by hydrocarbons, *Vom Wasser*, 76, pp.109-126.
- Murahashi T., Ito M., Kizu R. and Hayakawa K.(2001)Determination of nitroarenes in precipitation collected in Kanazawa, Japan, *Water Research*, 35, pp.3367-3372.
- Quaghebeur D., De Wulf E., Ravelingien C. and Janssens G.(1983)Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater, *The Science of the Total Environment*, 32, pp.35-54.
- 鵜野伊津志(2003)アジアスケールの越境物質輸送モデリング, 大気環境学会誌, 38(1), pp.1-12.
- 浦野紘平, 高梨啓和, 金澤伸浩, 藤江幸一(1994)水道水のAmes変異原性に関する研究 第1報, 水環境学会誌, 17(7), pp.451-460.
- 浦野紘平, 高梨啓和, 五十嵐勲(1997)水試料のAmes変異原性試験マニュアル(Ⅰ)～(Ⅲ), 用水と廃水, 39(2)～(4), pp.163-168, 255-259, 342-349.
- 奥川光治(2000)降水中の有機微量汚染物質の地域変動特性, 環境衛生工学研究, 14(3), pp.208-213.
- 奥川光治(2002)多環芳香族炭化水素および変異原性から見た屋根流出雨水水質の流出特性, 水環境学会誌, 25(1), pp.57-64.
- 奥川光治(2004)降水の変異原性・多環芳香族炭化水素濃度の季節変動に及ぼす気象条件の影響, 富山県立大学紀要, 14, pp.123-128.
- 奥川光治, 天野智順(1998)降水の変異原性に関する研究, 環境衛生工学研究, 12(3), pp.186-191.
- 尾崎則篤, 鴈田孝広, 福島武彦, 山口登志子(2000)市街地への多環芳香族炭化水素類の地表面堆積とその降雨時流出, 環境工学研究論文集, 37, pp.403-409.
- 気象庁(2006)気象観測(電子閲覧室), <http://www.data.kishou.go.jp/index.htm>.
- 富山地方気象台(2006)黄砂を観測した日数, <http://www.tokyo-jma.go.jp/home/toyama/data.files/data17.htm>.
- 常盤寛(1991)大気中の変異原物質とその測定法, 大気汚染学会誌, 26(6), pp.A111-A123.
- 常盤寛(1992)大気中のがん原物質, 大気汚染学会誌, 27(1), pp.A8-A15.
- 日本薬学会(1990)衛生試験法・注解, pp.235-245, 金原出版.
- 久松由東(1999)大気環境中の発癌物質, 大気環境学会誌, 34(6), pp.A43-A52.
- 益永茂樹, 米澤義堯, 漆川芳國, 福井学(1994)沿岸海域における溶存態と懸濁態への化学物質の分配, 環境化学, 4(3), pp.619-629.
- 村岡浩爾(1985)5.4 地下水水質のダイナミクス, 「水質環境科学」(合田健編著), pp.381-403, 丸善.

第5章 大気由来有害化学物質の水環境中での挙動と管理に関する研究

5.1 緒言

本章では前章に続き、大気由来のPAHsを取りあげ、変異原性にも焦点をあてながら、陸域および水域に降下した後の水環境中における挙動の解明を行なう。

5.2節では屋根から流出した雨水中のPAHsや変異原性に焦点をあて、流出特性を明らかにした。屋根流出雨水は、都市域における屋根面積の比率の大きさと大気汚染の影響による流出濃度の高さから、ノンポイント汚染において注目されるとともに、大都市部の水資源としての活用、地下への浸透も図られているが、従来あまり研究が実施されていない。5.2節では、2000年に実施した2回の調査結果から、屋根流出雨水水質のうち2～5環のPAHsと変異原性に焦点をあて、時間変動を中心に流出特性を解明したものである。とくに、既往の研究で明らかにされてきたSS、BODなど従来の水質と同様に、屋根からの流出初期にPAHs濃度が高く、変異原性が強いのか、疎水性の強いPAHsの懸濁態と溶存態への分配はどの程度か、屋根流出雨水が変異原性を示すとするればそれはどのような物質によるものなのかなどに注目した。

一方、1990年前後から有害な微量化学物質による水環境の汚染が注目されるようになり、数多くの調査研究がなされているが、個々の化学物質を同定することは困難なため、変異原性やDNA損傷性という総括的な指標に着目した研究も種々行なわれてきている(たとえば、Galassiら、1992; Matsuiら、1991; Nakamuroら、1991; Sakamotoら、1990; Valentら、1993; 内海ら、1990; 山内ら、1989)。これらの研究の特徴は、おもに河川水中に溶存する疎水性有機化合物、あるいは対象を絞りPAHsを、XAD樹脂やブルーコットンにより吸着・濃縮し、変異原性やDNA損傷性を解明していることであり、懸濁性物質への吸着は考慮されていない。疎水性有機化合物が懸濁性物質に吸着していることが考えられることから、それを解明することができれば、環境中での動態をより正確に評価でき、より精度の高いリスクアセスメントや合理的な環境モニタリングの実施のための基礎資料を提供することができる。そのような視点から、非定量的ではあるが、懸濁性物質への吸着に注目した研究も見られるようになってきた(仙波ら、1993)。そこで、5.3節では降水、河川および貯水池という流下方向に沿って変異原物質の通年および降雨時の流出特性を、懸濁性物質が変異原物質の輸送に果たす役割を中心に解明した。

前章で見たように、あるいは5.2～5.3節で見ると、大気中に放出されたPAHsは晴天時にはガスや乾性降下物として、また雨天時には降水によって地上へ降下する。PAHsは疎水性が強いので、地上へ降下した後その多くは土壌に捕捉、吸着されるとともに野菜などにも付着、吸収されることが考えられる。そして、おもに雨天時に土壌が河川、湖沼および海域に流出し、底質を形成する過程で、PAHsも底質に分布、蓄積する。さらに、PAHsは生態系の中で、とくに底棲の魚介類の脂肪組織に濃縮される可能性があると考えられる。最終的には魚介類や野菜などの食生活を通じて、大気からの吸入とともに人体にも取り入れられると考えられ、生態系と人の健康への影響が懸念される。そこで、5.4節ではPAHsの移動経路に沿って、水環境におけるPAHsの分布特性について解明した。そのため、降水および乾性降下物、土壌、貯水池・溜池・河川など水域の底

質、上層水、プランクトン、ならびに貝類に関する調査結果を総合して解析した。

5.2 PAHsおよび変異原性から見た屋根流出雨水水質の流出特性に関する研究

5.2.1 調査方法

調査地点は富山市近郊の住居専用地域であるが、周辺には梨畑が広がっている。瓦葺き一戸建て住宅2階の屋根約9m²の流出雨水を、5Lガラス瓶1本ずつに連続して採取した。調査は2000年7月25日と11月15～17日に実施した。以下、それぞれ調査0007と調査0011とする。分析項目はpH、電気伝導率(EC)、懸濁性物質(SS)、260nmの紫外線による吸光度(E₂₆₀)、化学的酸素要求量(COD_{Cr})、各種陰イオン・陽イオン(横河製イオンクロマトグラフIC-7000Pによる)、PAHs、変異原性(Ames test)等である。

5.2.2 調査結果

5.2.2.1 調査0007

調査0007では降り始めの降雨約10mmの屋根流出雨水を採取した。採取した期間は7月25日5時32分から8時34分までの約3時間であり、流出初期のサンプル1(S1)から採取終了時のサンプル15(S15)まで約5Lずつ連続して採取した。PAHsの分析と変異原性試験には上述したように大量の試料水が必要なので、S1から順番に3サンプルずつ等量混合したコンポジットサンプルを用いた。以下ではS1からS3までのコンポジットサンプルをCS1、S4からS6までのコンポジットサンプルをCS2、同様にCS3～CS5と表記した。なお、SSの分析もコンポジットサンプルを使用した。

図5.2.1にSS濃度とECの時間変化を示した。既往の研究(和田, 1990; Zobristら, 2000)によると、屋根流出雨水の水質濃度は流出初期に高いと言われているが、調査0007では降り始めから2時間～2時間半経過したサンプルCS4からSS濃度が上昇し始めた。これは堆積物と降雨の状況によるものと考えられる。すなわち、先行無降雨日数が8日と長かったうえに夏季の高温で堆積物が固着していたため、本格的に流出するまでに時間がかかったと考えられる。

図5.2.2～4には代表的な例としてのNPTとPRNの時間変化を、またPAHs全成分量の時間変化を示した。図中のS/TはPAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率を示したものであり、5.2.3.1節で詳述する。懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示した。すなわち、堆積物に吸着などにより含まれていたPAHsがSSとともに流出したと言える。しかし、NPTの場合のみSSに比べ増加率が小さく、含まれていたNPTが初期降雨で洗い流されて堆積物より先に流出した可能性がある。一方、溶存態PAHs濃度は時間の経過とともに減少した。これは降雨中濃度の減少、抑留量の減少などが原因と考えられる。

図5.2.5～6は変異原性(復帰変異コロニー数)の時間変化を示したものである。図中のプロットは陽性または擬陽性を示したサンプルを示しており、陽性の場合にはプロットの近くに+を付した。陰性はプロットしていない。なお、生育阻害により評価できなかったサンプルは認められなかった。TA98の結果(図5.2.5参照)では溶存態の-S9mixの条件でのみ全サンプルとも陽性で、とくに流出初期のCS1で復帰変異コロニー数がやや多いことがわかった。また、代謝活性化した場合、変異原性が弱まり復帰変異コロニー数が減少し、流出後半では陰性となった。懸濁態サンプルはすべて陰性であった。TA100の結果(図5.2.6参照)では溶存態サンプルは陽性または擬陽性

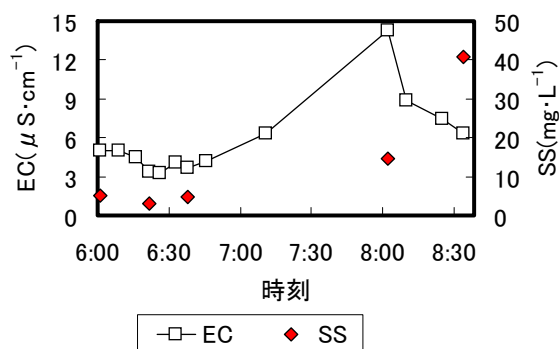


図5.2.1 屋根流出雨水水質の時間変化
(調査0007; EC, SS).

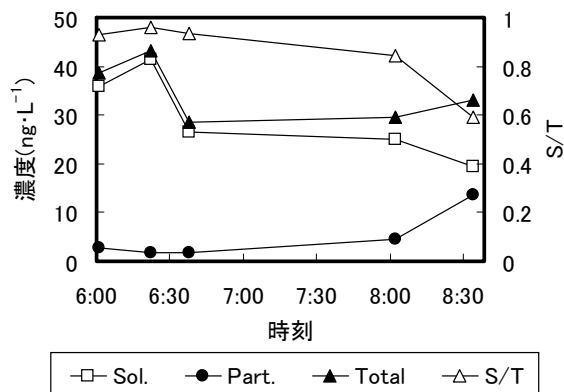


図5.2.2 屋根流出雨水中PAHsの時間変化
(調査0007, Naphthalene).

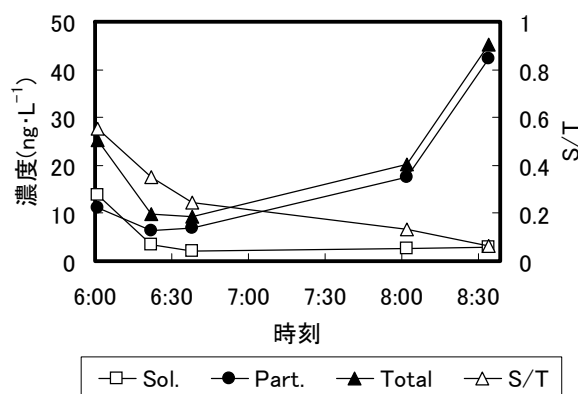


図5.2.3 屋根流出雨水中PAHsの時間変化
(調査0007, Pyrene).

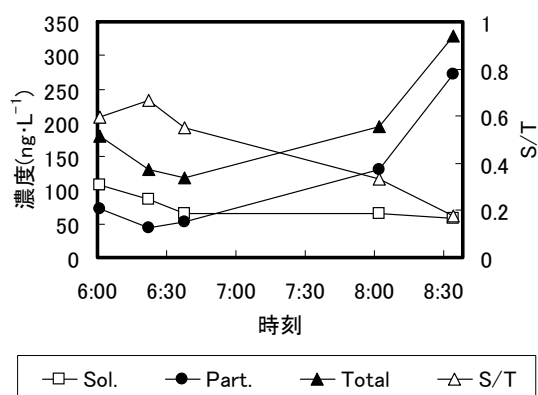


図5.2.4 屋根流出雨水中PAHsの時間変化
(調査0007, PAHs全成分).

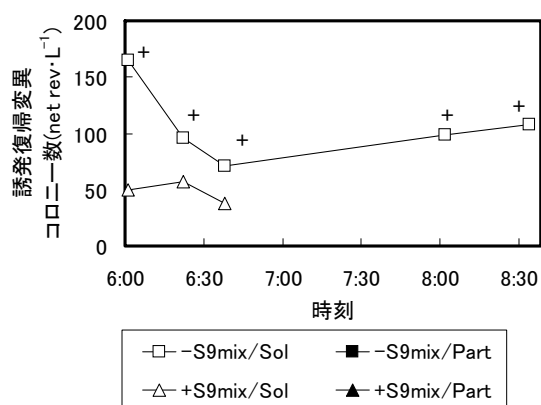


図5.2.5 屋根流出雨水の変異原性の時間変化
(調査0007, TA98).

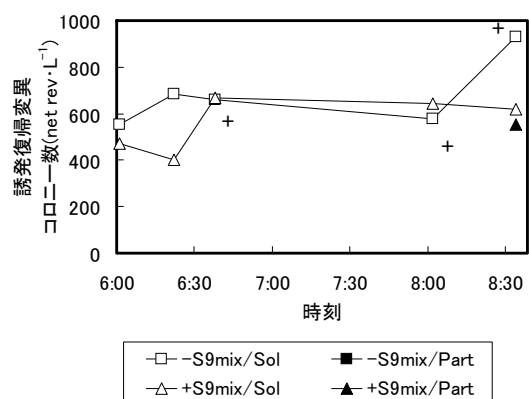


図5.2.6 屋根流出雨水の変異原性の時間変化
(調査0007, TA100).

であり、代謝活性化により変異原性が弱まる傾向にあった。懸濁態サンプルでは堆積物が本格的に流出したサンプルCS5の+S9mixで擬陽性となっただけで、それ以外では陰性であった。溶存態サンプルの変異原性が代謝活性化により弱まる傾向は降雨そのものの変異原性に関する調査結果でも得られている(奥川・天野, 1998)。

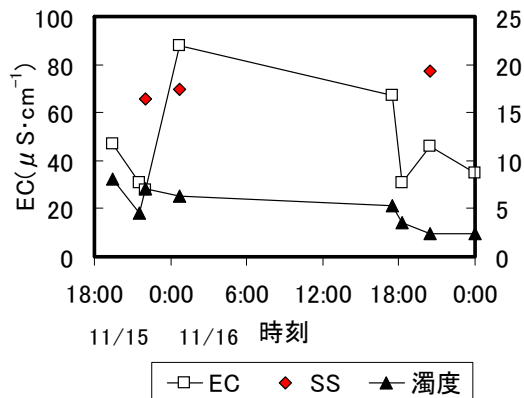


図5.2.7(a) 屋根流出雨水水質の時間変化
(調査0011; EC, SS, 濁度).

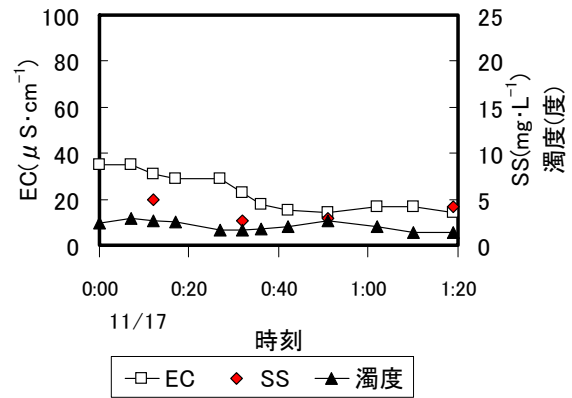


図5.2.7(b) 屋根流出雨水水質の時間変化
(調査0011; EC, SS, 濁度).

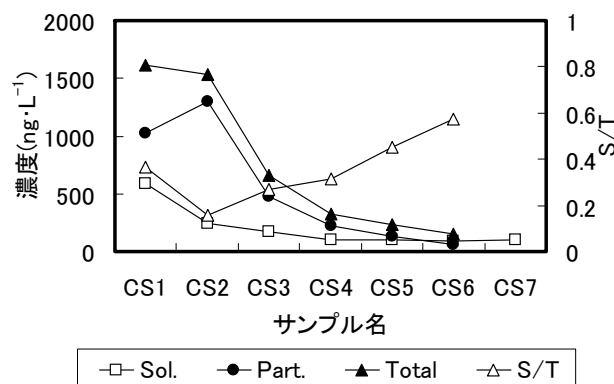


図5.2.8 屋根流出雨水中PAHsの時間変化
(調査0011, PAHs全成分).

5.2.2.2 調査0011

調査0011では、15日11時50分～16日0時40分に屋根流出雨水4サンプル(S1～S4)を連続して採取した後、一旦雨が上がったが、約15時間後の16日16時より再度降雨があり、17日1時19分までさらに流出雨水15サンプル(S5～S19)を連続して採取した。とくに、17日0時(S8)以降の降雨強度が大きかった。各サンプルの採取量は約5Lであり、この間の降水量は約11mmである。PAHsおよびSSの分析と変異原性試験には、サンプルS1～S3のコンポジットサンプル(CS1)、S4(便宜的にCS2とする)、以下3サンプルずつのコンポジットサンプル(CS3～CS7)を用いた。

調査0011の降雨に先立ち、11～13日に20mmの先行降雨があり、先行無降雨日数は2.5日であった。そのため、堆積物は降雨初期から流出しやすい状況にあった。図5.2.7(a)(b)にSS濃度と濁度、ならびにECの時間変化を示した。(a)は15～16日の、(b)は17日の結果である。図を2つに分割したのは17日0時以降の降雨が強まり、サンプリング間隔が短くなったためであり、時間軸の間隔が異なることに注意されたい。図に示すように1回目の降雨時(CS1～2)から2回目の降雨初期(CS3)までSSは高濃度を維持したが、その後急激に減少した。濁度についても同様に2回目の降雨初期(S5)まで高濁度であった。このように調査0011では降雨初期に堆積物が流出する典型的なパターンが認められた。

図5.2.8にPAHs全成分量の時間変化を示した。図を簡略にするため、横軸をサンプル名としたが、サンプルは時系列的に採取、混合しているので、時間的な変動を示したものである。なお、

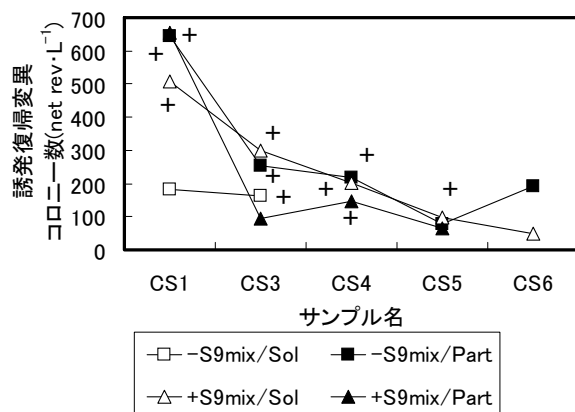


図5.2.9 屋根流出雨水の変異原性の時間変化 (調査0011, TA98).

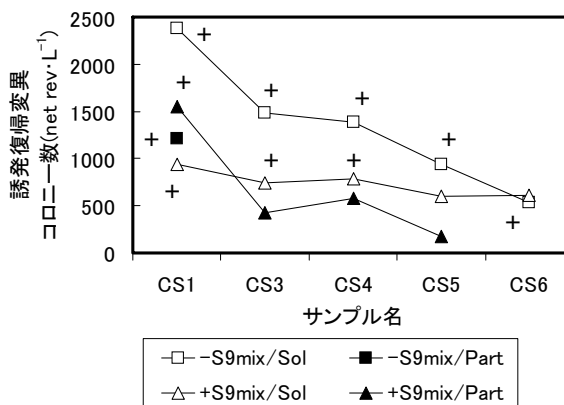


図5.2.10 屋根流出雨水の変異原性の時間変化 (調査0011, TA100).

図5.2.9, 10, 12および14も同様である。図5.2.8からわかるように、懸濁態も溶存態も調査0007よりかなり高濃度であった。夏季に低く、晩秋から冬季に高い傾向は降雨(4.2節参照)や大気(Matsumotoら, 1998)でも認められており、冬季における化石燃料消費量の増加や夏季におけるPAHsの光分解が原因と考えられている(久松, 1999)。また、懸濁態PAHs濃度は基本的にはSS濃度(図5.2.7(a)(b)参照)に対応した変化を示し、流出初期で高かったが、サンプルCS3まで高濃度であったSSとは異なり、CS3から減少し始めた。このことはPAHsが流出しやすい堆積物に多く含まれていたことを示している。一方、溶存態PAHsはサンプルCS1で最大濃度を示し、その後時間の経過とともに減少した。これはCS1で特異的に高濃度であったACNTの影響でもあるが、調査0007と同様に降雨中濃度と抑留量の減少などに基づくと考えられる。

変異原性の時間変化を図5.2.9～10に示した。サンプルCS7とサンプル量が少なかったCS2は変異原性試験を行なわなかった。また、生育阻害により変異原性が評価できなかったサンプルはなかった。図から以下の特徴をあげることができる。①調査0007より変異原性が強く、復帰変異コロニー数が多かった。これはPAHs濃度の傾向と対応している。また、降雨そのものの変異原性も夏季より冬季に高い傾向がある(4.2節参照)のと同じ一致している。②流出初期のサンプルCS1で復帰変異コロニー数が多く、CS3以後は懸濁態も溶存態も減少傾向を示した。CS3まで高濃度であったSSとは異なり、この点もPAHsと同様であった。③TA98/-S9mixを除く3条件では全体として懸濁態より溶存態サンプルの方が変異原性が強く、調査0007と同様であった。ただし、流出初期の懸濁態PAHsが高濃度のときは懸濁態サンプルの変異原性が強くなった。すなわち、TA98でもTA100でも+S9mixの条件では流出初期のサンプルCS1でのみ溶存態より懸濁態サンプルの方が復帰変異コロニー数多く、CS3以降では溶存態サンプルの方が復帰変異コロニー数多かった。また、TA100/-S9mixでは溶存態はすべて陽性であったのに対し、懸濁態は流出初期でのみ陽性であった。一方、TA98/-S9mixでは他の条件と違い、懸濁態サンプルは5サンプルとも陽性または擬陽性であったのに対し、溶存態はサンプルCS1とCS3で擬陽性、陽性を示すのみであった。溶存態サンプルの変異原性がTA100/-S9mixの条件ではよく認められるのに対し、TA98/-S9mixでは認められないことも多いという傾向は降雨そのものの変異原性でも見られる現象である(奥川・天野, 1998)。④代謝活性化をすると、溶存態のTA98と懸濁態のTA100では変異原性が強まったのに対し、懸濁態のTA98と溶存態のTA100では変異原性が弱まった。このように一定の傾向が得られなかったのは、調査0011の屋根流出雨水にはPAHsやNPAHs以外にも種々様々な

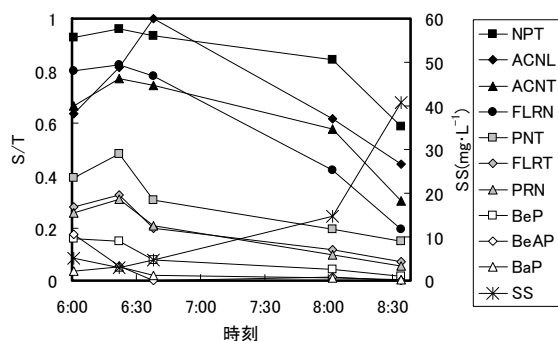


図5.2.11 各PAHのS/T比の時間変化
(調査0007).

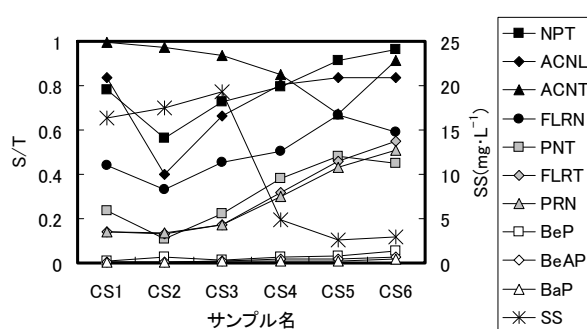


図5.2.12 各PAHのS/T比の時間変化
(調査0011).

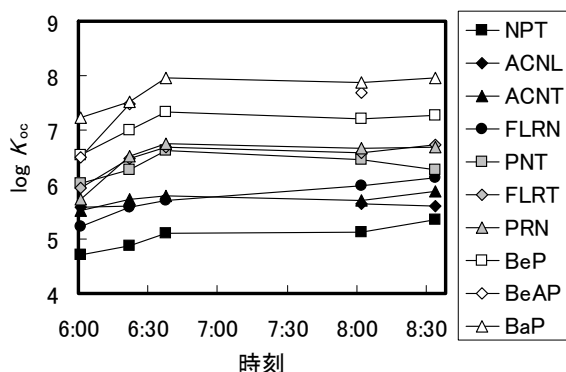


図5.2.13 k_{oc} の時間変化(調査0007).

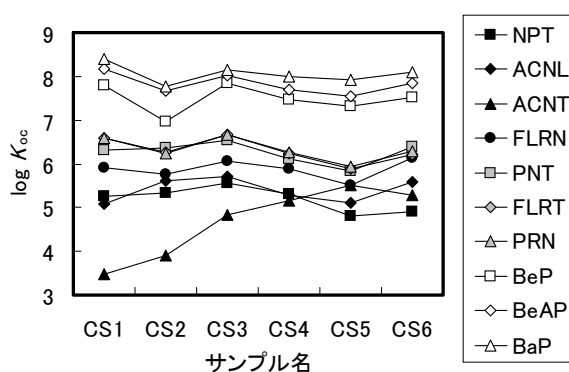


図5.2.14 k_{oc} の時間変化(調査0011).

物質が含まれており、それらの複合した効果に変異原性試験の結果に現われたためと考えられる。

5.2.3 考察

5.2.3.1 PAHsの懸濁態と溶存態への分配

図5.2.11は調査0007におけるPAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)を示したものである。高分子量になるほど水溶解度が小さくなることを反映してS/Tも小さくなっているのがわかり、2環のNPTで0.96～0.59、5環のBaPで0.05～0.00、他のPAHsは両者の中間の値であった。PAHs全成分量ではS/Tが0.67～0.17であった(図5.2.4参照)。また、SSの増加に対応して懸濁態PAHsが増加するのに対し、溶存態PAHsは時間の経過とともに減少するため、S/TはSSの増加につれて減少した。同様に調査0011におけるS/Tの時間変動を図5.2.12に示す。調査0007と同様に、高分子量になるほど水溶解度が小さくなることを反映してS/Tも小さくなっているのが認められた。2環のNPTでS/Tが0.56～0.96、5環のBaPで0.00～0.02、他のPAHsは特異的なACNTを除いて両者の中間の値であり、PAHs全成分量では0.16～0.58であった。これらS/Tの値は調査0007とほぼ同じ値であり、SSの減少に対応して懸濁態PAHsが大きく減少するのに対し、溶存態PAHsの減少は大きくないため、S/TはSSの減少につれて増加した。ここで重要なことは疎水性の強いPAHsであっても4環以下の場合には溶存態での存在が一定程度あり、環境中の移動において無視できないこと、および屋根流出雨水を水資源として活用する場合には注意を要することである。

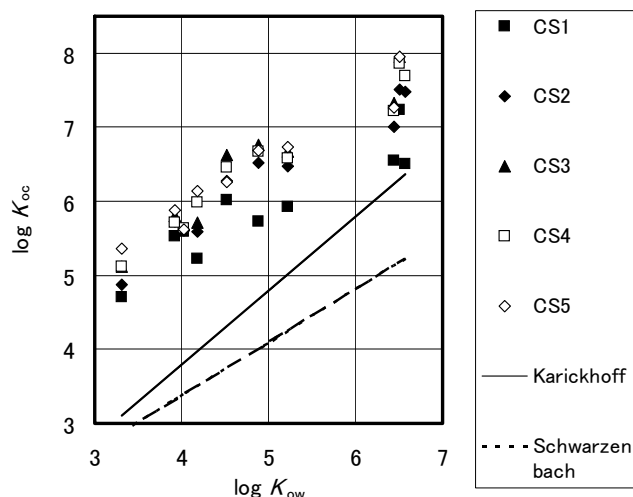


図 5.2.15 K_{ow} と K_{oc} の関係(調査0007).

以上見たように懸濁態と溶存態への分配はSSの変化に対応しており、平衡状態でないことがわかる。そこで図5.2.13～14に調査0007と調査0011における懸濁態と溶存態への分配比率 K_{oc} の時間変動を示した。ここに、 $K_{oc}=C_{oc}/C_s$ ($L \cdot kgC^{-1}$)であり、 C_{oc} は有機性炭素量に対する懸濁態PAHs濃度、 C_s は溶存態PAHs濃度である。吸着平衡状態にあれば K_{oc} の値が分配係数と等しくなる。調査0007ではサンプルCS1からCS3にかけて K_{oc} が増大し(懸濁態への分配が多くなり)、以後一定値を示しているものが多かった。また、 K_{oc} のオーダーはNPTで 10^5 程度、BaPで $10^7 \sim 10^8$ 、他のPAHsは両者の中間の値であった。調査0011では、ACNTが特異的であること、サンプルCS1とCS3(1回目と2回目の降雨初期)で K_{oc} が少し大きいものが多いこと、 K_{oc} のオーダーはNPTで 10^5 程度、BaPで 10^8 程度であることがわかった。

図5.2.15は各PAHのオクタノールー水分配係数 K_{ow} と K_{oc} の関係を見たものである。図にはKarickhoffら(1979)とSchwarzenbach(村岡, 1985)による吸着平衡状態における実験式も示した。実験式と比較すると、懸濁態への分配が10～1000倍程度大きいことがわかる。環境水において懸濁態への分配が大きいことは、合流式下水処理場における流入下水中のPAHsに関する尾崎らの研究(尾崎ら, 2000)、他の疎水性有機化合物についてではあるが、伊勢湾におけるクロロベンゼン類の分布に関する益永らの研究(益永ら, 1994)などでも認められている。

本研究が対象としたPAHsの発生源はおもにディーゼル車など自動車排ガスや工場、家庭などから排出される燃焼排ガスであると考えられ、ガス状および粒子状で排出されており、粒子状のものは不完全燃焼で生成した黒煙(炭素)粒子の表面に吸着されている(岩井, 2000)。それらが降雨に取り込まれたり、屋根上に堆積したものが降雨時に洗い流されて、溶存態および懸濁態となる。そして、土壌・土砂粒子や黒煙粒子などからなる堆積物粒子、さらには流出過程で流入してくる種々の固形状・粒子状の物質と水との間でPAHsの吸脱着が起りながら、水域や下水道に流出していくことになる。

このような流出過程においてPAHsの溶存態と懸濁態への分配が平衡状態よりも懸濁態側へ偏っているのは、粒子状が多いと考えられる発生源の状態が環境水においてもかなりの程度維持されている(尾崎ら, 2000)ことや一般に吸着速度よりも脱着速度が小さい(益永ら, 1994)ことが原因と考えられる。水環境における有機微量汚染物質の挙動予測モデルにおいては、懸濁態と溶存態との間で吸着平衡が成立しているとして扱うのが一般的である(益永ら, 1994)が、実際には

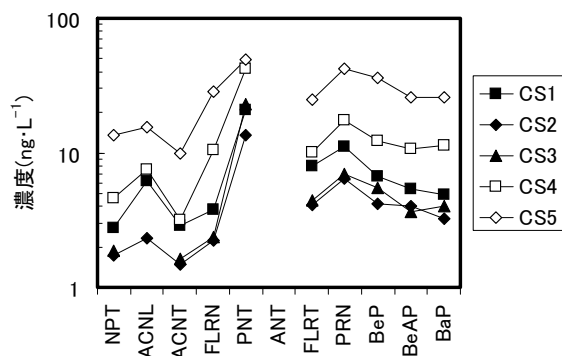


図5.2.16 懸濁態PAHsの組成(調査0007).

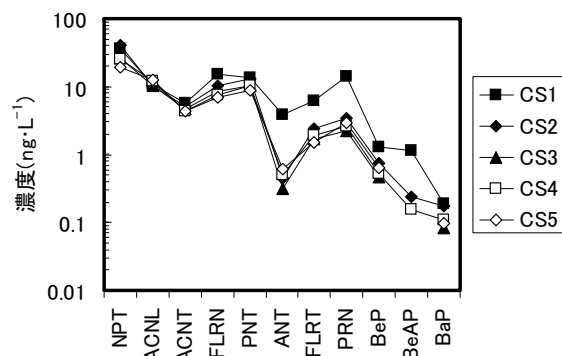


図5.2.17 溶存態PAHsの組成(調査0007).

懸濁態側へ偏っている場合が多いと考えられ、データの蓄積が必要となる。

5.2.3.2 PAHsの組成

調査0007におけるPAHsの組成を見ると(図5.2.16～17参照)、懸濁態では2～3環のNPT, ACNL, ACNTが少なく、4～5環のものが多く傾向にあり、後者が50～60%を占めていた。サンプルCS1からCS5まで濃度の変化は大きかったが、組成は全体としてあまり変化しなかった。なお、ANTは検出限界($0.1\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)以下であった。溶存態では、低分子量ほど水溶解度が大きいことを反映して、低分子量の比率が大きく、例えばNPTはBaPの100倍以上の濃度であった。全体として2～3環のものがサンプルCS1で65%、CS2～CS5で75～80%と多かった。また、流出初期で、SS濃度が小さいとき(CS1)には4環以上のものの比率が少し大きいことがわかった。サンプルCS1以外では濃度変化も組成変化もあまりなかった。調査0011におけるPAHsの組成でも、懸濁態では2～3環のPAHsが少なく、4～5環のものが65～75%と多い傾向にあった。サンプルCS1からCS6まで濃度の変化は大きかったが、組成は全体としてあまり変化しなかった。溶存態では、低分子量の比率が大きく、NPTはBaPの100倍程度の濃度であった。全体として2～3環のものが70～90%と多かった。ACNTがサンプルCS1～2で特異的に高濃度であるのを除くと組成変化はあまりなかった。このように若干の比率の違いはあるが、PAHsの組成に関する基本的な特徴は調査0007と0011において同様であった。

5.2.3.3 変異原性の発現とPAHs

本研究で変異原性に注目するのは、屋根流出雨水に含まれている多くの有機微量汚染物質による毒性の総括的指標としてであり、それは化学分析による個々の物質すべての同定が現実的ではないからである。屋根流出雨水中の物質が水域へ流入し、水や食物連鎖を通して人間にまで到達する可能性を考えると、屋根流出雨水が変異原性を示すのは好ましくない。そういう立場から5.2.2.2節では屋根流出雨水の変異原性の流出特性を解明した。しかし逆に、総括的な指標ゆえに得られた結果には多くの物質の複合した効果が現われていると考えられ、解釈が困難な面もある。ここでは代謝活性化の有無による相違、溶存態と懸濁態での相違、変異原性とPAHsの変化傾向などから、変異原性とPAHsとの関連を考察する。

PAHsは-S9mixより+S9mixの条件でより変異原性を示すので、+S9mixの条件での変異原性試験の結果とPAHs全成分の濃度を比較してみる。調査0007においてTA98/+S9mixの条件では溶

存態サンプルのCS1からCS3までが擬陽性であったが、それ以後陰性であり、溶存態PAHsの変化傾向と一致していた。懸濁態は5サンプルとも陰性であり、PAHsとの関連は不明確であった。TA100/+S9mixの条件では溶存態が横這い傾向、懸濁態はCS5でのみ擬陽性であり、PAHsの変化傾向との一定の関連が窺えた。調査0011においてはTA98/+S9mix, TA100/+S9mixいずれの条件でも、またPAHsでも、流出初期が高く、その後減少という類似の傾向が認められた。

それではPAHsの濃度から変異原性をどの程度説明できるのか、変異原性が明瞭に認められた調査0011の結果から検討を試みる。サンプルCS1のBaP濃度は懸濁態で $88.2\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶存態で $0.225\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。TA100株に対する変異原性で考えると、BaP $1\mu\text{g}$ に対する復帰変異コロニー数は+S9mixの条件で300～500 net rev であるので、サンプルCS1のBaP濃度から推定した復帰変異コロニー数は懸濁態で $26\sim44\text{ net rev}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶存態で $0.068\sim0.11\text{ net rev}\cdot\text{L}^{-1}$ となる。一方、サンプルCS1の実際の変異原性は懸濁態で $1551\text{ net rev}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶存態で $940\text{ net rev}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。したがって、BaPの寄与率は懸濁態で1.7～2.8%、溶存態で0.0072～0.012%となる。本研究で分析対象としたPAHsの場合、変異原性が未だ不明のものもあるが、おそらくBaPが最も変異原性強いと考えられる(常盤, 1991)ので、分析対象としたPAHsだけでは変異原性試験の結果を説明することはできない。大気中には確認されただけでも100種類以上のPAHsが存在している(常盤, 1992)が、例えばメチル基が結合しているもの、メチル基の位置が少し異なるものだけでも相当の数のPAHsがさらに存在することになる。また、ニトロ基やヒドロキシル基などの官能基が置換しているPAHs誘導体も多数存在している。もちろんPAHsとその誘導体以外のものの寄与も考えられるが、屋根流出雨水が示す変異原性の主因のひとつはこれら多数のPAHsやその誘導体の複合した効果と考えられる。

本研究の2回の調査結果から、溶存態サンプルが-S9mixの条件下で変異原性を示すことが特徴として挙げられる。これはニトロ化されたPAHs(NPAHs)によるものと考えられる。すなわち、燃焼過程や環境中において容易にPAHsがニトロ化されると言われており、大気中に70種以上のNPAHsが存在していること(常盤, 1991)、道路路面排水の遺伝子毒性に関する調査結果からもNPAHsの存在が示唆されている(小野ら, 1997)ことから、屋根流出雨水中にもNPAHsが存在すると考えられる。一方、NPAHsは-S9mixの条件でより強い変異原性を示すことが知られており(常盤, 1991)、ニトロ基による極性の増加のため水溶解度が大きい(例えば、1-Nitropyreneの水溶解度は $40\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、Pyreneの水溶解度 $0.135\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の300倍である)ことを勘案すると、-S9mixの条件下で溶存態サンプルが変異原性を示すという本研究の特徴と一致する。

以上見たように屋根流出雨水が示す変異原性とPAHsやNPAHsとの関連が考えられるが、PAHs以外の物質の化学分析による解明なども含めて、データの蓄積が必要となる。

5.2.4 まとめ

屋根流出雨水水質に関して2回の調査(調査0007および0011)を実施した。2～5環のPAHsと変異原性に焦点をあて、時間変動を中心に流出特性を解明した。得られた結論は次のとおりである。①既往の研究によると、SS濃度は流出初期が高いと言われているが、調査0007では堆積物が本格的に流出し始めるまで降雨開始から2時間～2時間半経過していた。これは堆積物と降雨の状況によるものである。調査0011では降雨初期から堆積物が流出しやすい状況にあり、流出初期の濃度が高いという典型的な流出パターンが得られた。②懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示したのに対し、溶存態PAHs濃度は降雨中濃度の減少、抑留量の減少などにより

時間の経過とともに減少した。③高分子量になるほど水溶解度が小さくなることを反映して、PAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)は高分子量PAHsほど小さくなった。④各PAHのオクタノール-水分配係数 K_{ow} と懸濁態と溶存態への分配比率 K_{oc} の関係について検討したところ、平衡状態の実験式と比較して、懸濁態への分配が10～1000倍程度大きいことがわかった。⑤PAHsの組成について見ると、懸濁態では4～5環のものが多く、50～75%を占めていた。溶存態では、低分子量のもののほど水溶解度が大きいことを反映して、低分子量PAHsの比率が大きく、2～3環のものが65～90%と多かった。組成の時間変化は全体としてほとんど認められなかった。⑥PAHsと変異原性との関連は試験条件によっては不明確なこともあったが、多くの場合類似の変化傾向が認められた。屋根流出雨水が示す変異原性の主因のひとつは多数のPAHsやその誘導体の複合した効果と考えられる。⑦溶存態サンプルが-S9mixの条件下で変異原性を示したが、これはNPAHsによるものと考えられる。

5.3 降水・河川・貯水池における変異原物質の流出特性に関する研究

～懸濁性物質が変異原物質輸送に果たす役割～

5.3.1 調査・分析方法

調査対象の貯水池および河川は、富山県西部の水道水源となっている和田川ダム貯水池ならびにその流入河川である坪野川と和田川および庄川からの導水路である和田川共同水路である。調査地点は図5.3.1に示すとおりである。和田川ダム貯水池では中央部の増山大橋の橋上から表層水の採水を行なった(以後、ダム表層と略記する)。坪野川は正権寺橋付近で、和田川は東別所中村地内で採水を行なった。和田川共同水路は庄東第1発電所内で採水を行なった(共同水路と略記する)。和田川ダムの有効貯水量は190万 m^3 であり、滞留日数は1日程度である。貯水池への流入水量は通常約95%が共同水路によるが、降雨時には河川からの流入割合が増大する。流域の土地利用は表5.3.1に示すように、森林が66.7%、水田が24.1%などとなっており、流域人口は約2500人である。降水は和田川ダムからおおよそ7.5km北東に離れた富山県立大学内で採取した。降水の採取には直径39cmのステンレス製ボールを使用し、雪の場合には実験室で約40℃の湯を用いて融解した。

調査は降水、河川および貯水池の通年調査と、河川の降水時調査を実施した。河川および貯水池の通年調査は予備調査を含めて1993年7月より実施している。調査頻度は流入2河川、共同水路およびダム表層については週1回を原則としたが、変異原性試験は週1回から月1回程度の間隔でデータが得られるように実施した。本論文で解析したデータは1993年9月から1994年9月までの1年間の和田川とダム表層のデータである。降水の通年調査は1993年12月から1994年12月までの1年間で5回実施した。河川の降水時調査は和田川において1994年12月20日から21日にかけて実施した。採水は基本的水質の分析用にオートサンプラーを用いて1時間ごとに行なうとともに、変異原性試験用にマニュアルにて5Lガラス瓶による採水も行なった。

調査・分析項目は水温、pH、電気伝導率(EC)、SS、紫外吸光度(50mmセル、260 nm; E_{260})、総COD_{Cr}(TCOD_{Cr})、溶存態COD_{Cr}(SCOD_{Cr})、変異原性(Ames test)等である。Ames test ならびにサンプルの前処理は4.2節で示した方法で実施した。溶存態のサンプルも懸濁態のサンプルも検水量は原則として4Lとしたが、これは変異原物質輸送に果たす役割を比較するためであ

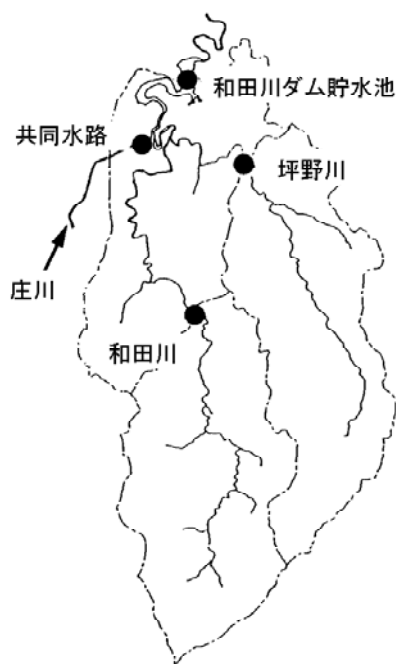


図5.3.1 調査地点.

表5.3.1 土地利用状況.

種 別	面積 (ha)	比率 (%)
流域面積	2943.4	100.0
居住地・道路	128.0	4.3
水田	709.1	24.1
畑地	54.4	1.8
果樹園	0.4	0.0
野草地	51.6	1.8
水面	37.3	1.3
森林	1962.5	66.7

表5.3.2 変異原性の評価基準.

記 号	定 義
++	陽性, $2.0 \leq MR$
+	擬陽性, $1.5 \leq MR < 2.0$
-	陰性, $0.7 \leq MR < 1.5$
(+)	サンプル量を4Lに換算すれば擬陽性
+T	コロニー数が増加したあとと毒性を示す ($1.3 \leq MR < 1.5$)
T	毒性あり, 顕微鏡による確認が $MR < 0.7$

$MR = \text{試料の誘発復帰変異コロニー数} / \text{陰性対照の誘発復帰変異コロニー数}$

表5.3.3 サンプルの質量／容積.

年月日	溶存態 mL	懸濁態 mg/mL
93/12/21	4000	
94/02/21	4000	10.5/4000
94/05/11	4000	29.1/3000
94/09/06	3195	8.8/2945
94/12/20	3145	28.9/3385

る。また、非極性のポリスチレン樹脂であるCSP800による固相抽出でも、ジクロロメタンによる抽出でも、濃縮の対象物質は疎水性有機化合物である。疎水性有機化合物を対象とするのは生体への長期的な影響において重要な生物濃縮をこれらの物質が受けやすいと考えるからである(仙波ら, 1993)。

変異原性試験の評価基準は4.2節の第1段階を用い表5.3.2のとおりとし、試験結果は以下の記号で表示した。すなわち、試料と陰性対照の復帰変異コロニー数の比をMR値とし、MR値 ≥ 2.0 の場合は陽性(++), $2.0 > MR \geq 1.5$ の場合は擬陽性(+), $1.5 > MR \geq 0.7$ の場合は陰性(-)と判定した。なお、溶存態も懸濁態も、試料量が4Lより少なく、濃縮倍率が2000倍未満の場合は、試料量を4LとしてMR値を求め、MR値 ≥ 1.5 となる場合には(+)と表示した。また、生育阻害(T)は顕微鏡による background lawn の確認によるか $0.7 > MR$ 値の場合とした。さらに、試料の投与量の増加とともに一旦コロニー数が増加し $1.5 > MR \geq 1.3$ となったあと、生育阻害が見られる場合は+Tと表示した。

5.3.2 調査結果および考察

5.3.2.1 通年調査

表 5.3.4 降水の変異原性.

年月日	TA98・-S9mix		TA98・+S9mix		TA100・-S9mix		TA100・+S9mix	
	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.
93/12/21	++[2.06]		+[1.63]		++[2.00]		+[1.67]	
94/02/21	++[2.88]	-	+[1.97]	-	++[2.20]	-	+[1.53]	-
94/05/11	++[3.39]	(+)[1.63]			++[2.55]	-	-	-
94/09/06	(+)[1.50]	-	-		++[2.95]	-	(+)[1.51]	-
94/12/20	++[3.06]	+[1.57]	++[2.33]	++[3.20]	++[2.81]	+[1.53]	+[1.81]	++[2.30]

Sol.: 溶存態, Part.: 懸濁態, []: MR値.

表 5.3.5 降水の調査結果.

開始年月日	93/12/21	94/02/21	94/05/11	94/09/06	94/12/20
開始時間	15:55	08:50	08:50	12:15	22:00
終了年月日	93/12/22	94/02/22	94/05/12	94/09/07	94/12/21
終了時間	13:20	08:40	09:00	08:40	17:30
天候	rain-snow	rain-snow	rain	rain	rain
降水量(mm)	23.0	13.0	11.0	8.0	8.6
採取量(L)	11.0	10.0	6.2	4.1	4.1
pH	4.7	4.2	4.3	3.5	4.1
EC($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	58.4	129.0	22.2	51.7	61.0
SS($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.8	2.6	8.6	2.9	8.7
E ₂₆₀	0.103	0.130	0.047	0.041	0.220
TCOD _{Cr} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.7	10.6	8.0	6.2	8.1
SCOD _{Cr} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.7	9.5	4.4	4.7	7.2
PCOD _{Cr} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.0	1.1	3.7	1.5	0.8
NH ₄ ⁺ ($\mu\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$)	168	452	262	316	543
NO ₂ ⁻ ($\mu\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$)	<5	<5	<5	<5	<5
NO ₃ ⁻ ($\mu\text{gN}\cdot\text{L}^{-1}$)	103	252	449	623	621
F ⁻ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	36.4	106	24.2	29.9	55.7
Cl ⁻ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	13.2	28.7	0.477	0.692	6.90
Br ⁻ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	40.1	83.0	<5	<5	21.6
SO ₄ ²⁻ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.73	5.79	1.83	3.62	4.66
Li ⁺ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	<1	<1	<1	<1	<1
Na ⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	6.69	14.1	0.297	0.182	4.02
K ⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.354	0.625	0.203	0.0906	0.327

(1) 降水

表 5.3.4 に降水の変異原性試験の結果を示す. 表より以下のことがわかる. ① 溶存態のサンプルの場合, S9mix 無添加では, TA98 株で擬陽性 1 サンプルを除いて陽性であった. また, TA100 株ではすべて陽性であった. S9mix を添加し, 代謝活性化をした場合は変異原性が弱まる傾向にあった. ② 懸濁態のサンプルの場合, S9mix 無添加でも添加でも, 溶存態の場合より変異原性が認められることは少なかった. しかし, 94 年 12 月 20 日のサンプルでは代謝活性化(S9mix 添加)により変異原性が強まった. 表 5.3.3 には溶存態サンプルの検水量ならびに懸濁態サンプルを得るための濾過水量とその中に含まれる SS 量を示した. 懸濁態のサンプルで変異原性が認められるのは表に示すように SS 量が多いときであった.

以上のように降水では変異原性が認められたが, 変異原性を発現する原因物質としては大気由来の PAHs や農薬などが考えられる. もっとも 12 月と 2 月は使用量からみて農薬が原因とは考えられない. 既往の研究で, 降水の変異原性あるいは DNA 損傷性を調査したものはあまりないが,

表5.3.6 河川水の変異原性(和田川).

年月日	TA98- \cdot -S9mix		TA98- \cdot +S9mix		TA100- \cdot -S9mix		TA100- \cdot +S9mix	
	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.
93/09/27	-		-		-		-	
93/11/01	-	-	-	+T	-	-	-	-
93/11/29	-	-	-	-	-	+T	-	-
93/12/27	-	-	-	(+)[1.86]	-	-	-	-
94/01/10	-	T	-	+ [1.74]	-	-	-	-
94/02/21	-	T	-	-	-	-	-	(+)[1.53]
94/03/28	-	T	-	-	-	-	-	(+)[1.56]
94/04/11	-	T	-	+T	-	-	-	-
94/05/02	-	-	+T		-	-	-	-
94/05/09	++[2.96]	-			-	-	-	+T
94/05/23	-	T	-	-	+T	-	-	-
94/06/13	+ [1.56]	T		-	-	T	-	(+)[1.58]
94/06/27	-	T	-	-	-	-	-	+ [1.64]
94/07/18	-	T		-	-	T	+T	+ [1.84]
94/08/29	-	T	+ [1.59]	-	-	-	-	+ [1.50]
94/09/19	-	T	-	T	-	-	-	+T

Sol.: 溶存態, Part.: 懸濁態, []: MR値.

たとえばRec-assayによる研究(仙波ら, 1993)でも雨水(溶存態)にDNA損傷性が認められている. 懸濁態の調査例は今まで皆無である. したがって, 本研究で降水試料を溶存態と懸濁態とに分画し, 変異原性を解明した意義は大きい.

表5.3.5に降水の通年調査の概要と降水の水質を示す. 特徴的なことを列挙すると, ①pHは3.5~4.7であった. ②EC, F^- , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , Na^+ および K^+ は冬季に高い値を示した. これは季節風の影響で海塩粒子が多く含まれることを示している. ③溶存態で変異原性の弱かった94年5月11日, 94年9月6日の E_{260} と $SCOD_{Cr}$ は冬季と比較してやや低い値であった. ④ COD_{Cr} は懸濁態よりも溶存態の方が多かった. これは変異原性試験の傾向と一致する. ⑤既往の研究(Matsuiら, 1991; 内海ら, 1990)では, 河川水についてではあるが, 従来の水質指標と変異原性, DNA損傷性との間に相関がないことが指摘されている. 本研究で一定の傾向を把握できたのは, 同一地点の降水について溶存態, 懸濁態というように詳細に変異原性と従来の水質指標を検討したからと考えられる.

(2)河川水

表5.3.6に和田川の変異原性試験の結果を示す. ①溶存態のサンプルの場合, いずれの菌株でも, また, S9mix添加および無添加いずれの条件でもほとんど陰性であったが, 5月から8月にかけて, 陽性, 擬陽性, または, Dose-Response曲線でコロニー数が増加したのち生育阻害が認められる場合があった. この時期は農耕活動が盛んで農薬の使用量が多くなる時期である. この流域で使用量の多い農薬はCNP, クロメトキシニル, プロバナゾール, メフェナセツ, EDDP, チオベンカルブなどであり, CNP, クロメトキシニル, さらには上記以外の使用農薬のうち数種類のは変異原性が報告されている(不明のものも多い). ②懸濁態のサンプルでは変異原性や生育阻害が認められることが多かった. すなわち, S9mix無添加では, TA98株で多くの場合生育阻害となった. TA100株でも生育阻害やコロニー数が増加したのち生育阻害が見られる場合があった. S9mixを添加した場合は, いずれの菌株でも, 擬陽性またはコロニー数が増加したのち生育阻害が見られる場合が少なからず認められた. これらの結果はいずれの時期にも認められること

表5.3.7 貯水池水の変異原性(和田川ダム貯水池)。

年月日	TA98・-S9mix		TA98・+S9mix		TA100・-S9mix		TA100・+S9mix	
	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.
93/09/27	-		-		-		-	
93/11/01	-	T	-	-	-	-	-	(+)[1.57]
93/11/29	-	-	-	-	-	-	-	-
93/12/27	-	-	-	-	-	-	-	-
94/01/10	-	-	-	+ [1.51]	-	-	-	-
94/03/28	-	T	-	-	-	T	-	-
94/04/11	-	-	-	+T	-	T	-	-
94/04/25	-	-	-	+T	-	-	-	(+)[1.64]
94/05/02	-	T	-	-	-	+T	-	+ [1.72]
94/05/09	-	T	-	-	-	(+)[1.55]	-	++[2.09]
94/05/23	-	T	-	-	-	T	-	+T
94/06/13	-	-	-	-	-	T	-	-
94/06/27	-	T	-	-	-	T	-	-
94/07/18	-	-	-	-	-	-	+T	+T
94/08/15	-	-	-	-	-	-	-	-
94/08/29	-	T	-	-	-	T	-	-
94/09/19	-	-	-	-	-	T	-	-

Sol.: 溶存態, Part.: 懸濁態, []: MR値。

が特徴であり、少なくとも農薬以外の物質が関与していることを示している。また、試験に供したSS量と変異原性との関係について考察すると、前述したように降水では認められたが、河川水では認められなかった。これは河川水の場合、懸濁性物質の供給源や組成が調査日ごとに変化しているためと考えられる。

(3) 貯水池水

表5.3.7にダム表層水の変異原性試験の結果を示す。①溶存態のサンプルの場合、94年7月18日のTA100・+S9mixでコロニー数が増加したのち生育阻害が見られる以外は、いずれの菌株でも、また、S9mix添加および無添加いずれの条件でもすべて陰性であった。これは、前述したように、和田川ダムの流入水のおよそ95%が清浄な共同水路によるためであると考えられる。②懸濁態のサンプルでは、河川水と同じ傾向が認められ、変異原性や生育阻害が認められた。

(4) 流出・流下過程における変異原性の変化

以上のように溶存態の場合、降水では間接変異原性(S9mix添加の条件で変異原性を示すこと)および直接変異原性(S9mix無添加の条件で変異原性を示すこと)のいずれにおいても年間を通してほぼ変異原性が認められたのに対し、河川水では5月から8月にかけて、陽性、擬陽性、または、コロニー数が増加したのち生育阻害が認められる場合があった。また、貯水池水では1サンプルを除いてすべて陰性であった。一方、懸濁態の場合、降水では変異原性が認められることは少なかったのに対し、河川水、貯水池水では間接変異原性が認められることが少なからずあった。これらの結果は、降水中に溶存態で存在する直接変異原性の物質は流出過程において分解していること、また、間接変異原性の物質は土壌に吸着していることを示しており、吸着した変異原物質は土壌の流出とともに懸濁態として流出、流下していると考えられる。その間、溶存態の河川水で変異原性が認められることがあるのはおもに農業など流域の人為的活動の影響と考えられる。流出・流下過程における変異原性の、典型的な変化の様子をまとめると、図5.3.2のとおりである。このように懸濁性物質が変異原物質輸送において大きな役割を果たしていると考えられる。変異原物質が懸濁性物質に吸着されるのであれば、河川や貯水池において沈降し

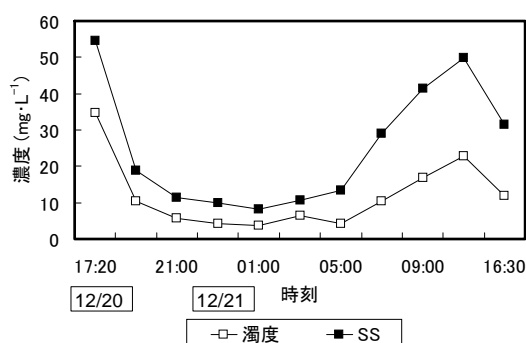


図 5.3.5 和田川の降水時調査における濁度とSS(1994/12/20-21).

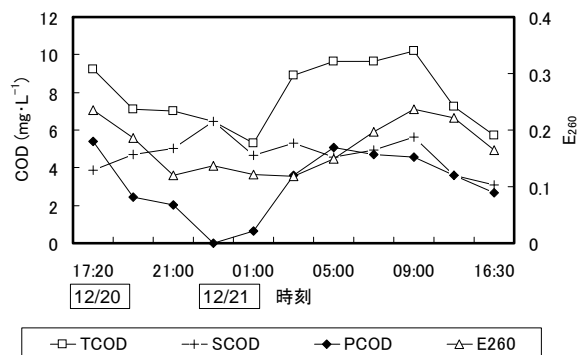


図 5.3.6 和田川の降水時調査におけるCODとE260(1994/12/20-21).

表 5.3.8 降水時流出水の変異原性(和田川, 1994/12/20-21).

月日	時刻	TA98・-S9mix		TA98・+S9mix		TA100・-S9mix		TA100・+S9mix	
		Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.	Sol.	Part.
12/20	17:10	-	+T	-	-	-	+ [1.63]	-	+ [1.66]
12/21	07:40	-	T	-	-	-	+ [1.86]	-	+ [1.86]
12/21	11:30	-	T	-	-	-	-	-	-
12/21	16:30	-	T	-	-	-	-	-	-

Sol.: 溶存態, Part.: 懸濁態, []: MR値.

り, 19日には降雪, 調査期間中の21日の未明に降雨が見られた. 採水は20日の17時10分から21日の16時30分まで行なったが, その間の流量変化を図5.3.4に示す. 21日3時までは初期の融雪出水, その後9時30分の流量ピークを中心に降雨流出が多くなり, 再び徐々に融雪出水が増加したと考えられる. SS(図5.3.5参照)は調査開始時に最も高く, その後減少していくが, 降雨流出により再び上昇した. 図5.3.6はCOD_{Cr}とE₂₆₀の時間変化を示したものである. 懸濁態COD_{Cr}(PCOD_{Cr})はSSと似た変化であったが, 流量ピークよりも先に上昇し始めるfirst flush 現象を示した. つまり, 降雨流出初期では有機性の懸濁性物質の割合が多いことを示している. TCOD_{Cr}の変化は, SCOD_{Cr}の変化が小さかったため, PCOD_{Cr}と同様であった. E₂₆₀は溶存態有機物量の指標であるが, SSの変化傾向と類似しており, 調査開始時と流量のピーク付近で大きくなった.

表5.3.8に示したように変異原性試験は4つのサンプルについて実施した. その結果, 溶存態ではいずれの菌株でも, S9mix添加および無添加にかかわらずすべて陰性であった. 懸濁態の場合, TA98株ではS9mix無添加では生育阻害, S9mix添加で陰性であった. TA100株ではS9mix添加および無添加にかかわらず20日17時10分と21日7時40分のサンプルで擬陽性であった. 前者は融雪出水初期のSSが多く, しかも有機性のSSの割合が多い時期であり, 後者は降雨流出初期の有機性のSSの割合の多い時期である. いずれも疎水性の変異原物質の吸着量が多く, 変異原性が擬陽性になったと考えられる. また, この調査時の降水の変異原性は表5.3.3に示したとおり, 溶存態も懸濁態もすべての条件で陽性または擬陽性であった. それにもかかわらず溶存態の河川水で変異原性が認められないのは, 降水中の変異原物質が速やかに土壤に吸着したり, 変質したりしているためと考えられる. このように降雨流出あるいは融雪出水時の流出・流下過程における変異原性の変化は, 前節の通年調査で得られた結果を支持するものであるが, 短期間に変動しており, 懸濁性物質の供給源や組成など種々の要因が複雑に関与しているものと考えられる.

5.3.3 まとめ

化学物質による毒性の総括的指標としての変異原性を、溶存態と懸濁態とに分画して評価し、水環境中において懸濁性物質が変異原物質の輸送に果たす役割を中心に解明した。降水、河川、貯水池の通年調査と河川の降水時調査により得られた知見を要約すると、以下のとおりである。①溶存態の場合、降水では間接変異原性および直接変異原性のいずれにおいても年間を通してほぼ変異原性が認められたのに対し、河川水では5月から8月にかけて、陽性、擬陽性、または、コロニー数が増加したのち生育阻害が認められる場合があった。また、貯水池水では1サンプルを除いてすべて陰性であった。②懸濁態の場合、降水では変異原性が認められることは少なかったのに対し、河川水、貯水池水では間接変異原性が認められることが少なからずあった。③これらの結果は、降水中に溶存態で存在する直接変異原性の物質は流出過程において変化していること、また、間接変異原性の物質は土壌に吸着していることを示しており、吸着した変異原物質は土壌の流出とともに懸濁態として流出、流下していると考えられる。④降雨流出あるいは融雪出水時の変異原性は短期間に変動しており、懸濁性物質の供給源や組成など種々の要因が複雑に関与しているものと考えられる。

5.4 水環境におけるPAHsの分布特性に関する研究

5.4.1 調査方法

5.4.1.1 降水、乾性降下物

降水、乾性降下物については4.3節の調査研究で得られたデータを解析に使用した。4.3.1節を参照されたい。

5.4.1.2 土壌

調査は2つの地域、すなわち、富山県上新川郡大沢野町（現在は富山市）、さらに、富山県と石川県の県境に位置する医王山を中心に、富山県西砺波郡福光町（現在は南砺市）と石川県金沢市において実施した。大沢野町での調査は2001年11月28日に実施した。調査地点は国道41号線からの距離が36mから2880mまでの5地点（O-1～O-5）であり、O-1は畑地土壌、他は水田土壌である。O-1～2付近は国道ならびに並行して走る県道の沿線であり、大沢野の市街地を形成している。O-3～5周辺は水田が広がっている。医王山での調査地点は金沢市中心部からの距離が4.25kmから16.38kmの8地点（I-1～I-8）であり、I-1は金沢大学内の緑地土壌、他は医王山系の褐色森林土壌である。I-1～I-4は2002年5月25日に、I-5～I-8は2001年11月21日に調査を実施した。

試料は、4～5mの範囲内の3箇所以上から表層の5cm程度を、ステンレス製シャベルを使用して採取した。森林土壌では表層の腐植・落葉層（A₀層）を除き、その下の5cm程度を採取した。採取した土壌は2.5mmのふるいに通したあと褐色ガラス瓶に入れ、保冷して実験室へ持ち帰り、分析に供した。分析項目は、含水率、強熱減量（有機物量）およびPAHsである。

5.4.1.3 貯水池・溜池・河川の底質、上層水、生物

調査は富山県中央部を流下する下条川ならびにその源流域である射水丘陵に分布する貯水

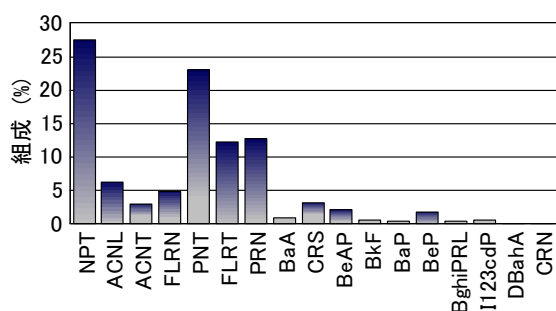


図5.4.1 降水中のSol-PAHsの平均組成
(2001/10-2002/9).

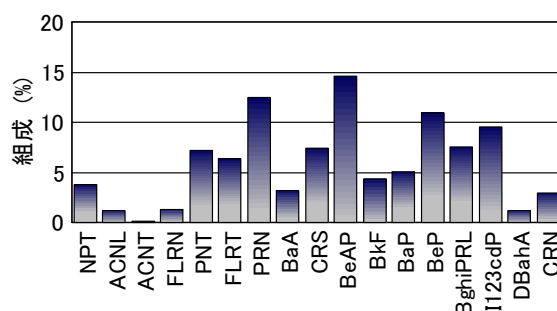


図5.4.2 降水中のPart-PAHsの平均組成
(2001/10-2002/9).

池と溜池で実施した。下条川の調査は2002年10月に、河口を含めて下流部において3地点および屋敷野池を含む上流部で2地点の計5地点(G-1～5)で行なった。屋敷野池(G-5)では灌漑期のあとの落水後に沈殿堆積物を、またG-4では河床での底質を、それぞれステンレスシャベルで採取した。いずれも4～5mの範囲内の3箇所以上から表層の5cm程度を採取した。G-1～3では橋の上からエクマンバージ採泥機を用いて底質を採取した。粒径の大きな砂利や夾雑物が含まれる場合は2mmのふるいを通した。貯水池と溜池の調査は、2001年8月、10月および2002年10月に、和田川ダム、古洞池、藤ヶ池、田尻池、屋敷野池および引面池で実施した。前3者では池に架かる橋の上からエクマンバージ採泥機を使用して、田尻池では流出部においてコアサンプラーを用いて底質を採取した。屋敷野池は上述のとおりであり、引面池も同様に採取した。分析項目は、含水率、強熱減量(有機物量)およびPAHsである。

引面池を除く貯水池、溜池では上層水(表層水)をステンレスバケツで採取した。屋敷野池では落水前に採取した。試料の一部は植物プランクトンに含まれるPAHs分析用にプランクトンネット(北原式、網目の大きさ:NXX25(63 μ m))を通過させた。試料は保冷して実験室に持ち帰り、降水と同様に分析した。分析項目はPAHsの他に、pH、EC、SS、 E_{260} 、TOCならびに各種陽イオン・陰イオンである。プランクトンネット通過水は孔径3 μ mのPTFE製メンブランフィルター(ADVANTEC製)で濾過し、フィルター抑留物を植物プランクトン試料とした。植物プランクトンに含まれるPAHsは上層水の懸濁態サンプルと同様に分析した。また、屋敷野池ではオオタニシを採取した。

5.4.2 調査結果および考察

5.4.2.1 降水、乾性降下物

4.3節で見たように降水中のPAHs全成分濃度は溶存態で $17.2 \sim 296 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、懸濁態で $8.77 \sim 1180 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。降水中のSS濃度を考慮し、粒子状物質のPAHs含量を求めると、 $1.26 \times 10^4 \sim 2.66 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。また、乾性降下物によるPAHs降下量は $372 \sim 1900 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、粒子状物質の乾性降下量は $4.53 \sim 46.7 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ であり、PAHs含量を求めると、 $1.28 \times 10^4 \sim 1.42 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。一方、PAHsの平均組成について見ると、図5.4.1～3に示すとおりであった。降水中の溶存態PAHsではNPTやPNT、FLRT、PRNなど低分子量のものが多かった。降水の懸濁態と乾性降下物では低分子量のものから高分子量のものまで認められた。乾性降下物ではPRNが特異的に高いが、これは11月～1月のサンプルの影響である。

5.4.2.2 土壌

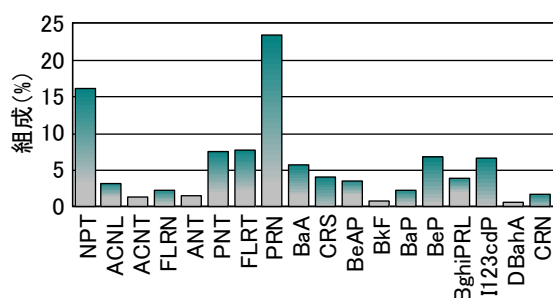


図5.4.3 乾性降下物中のPAHsの平均組成
(2001/10-2002/10).

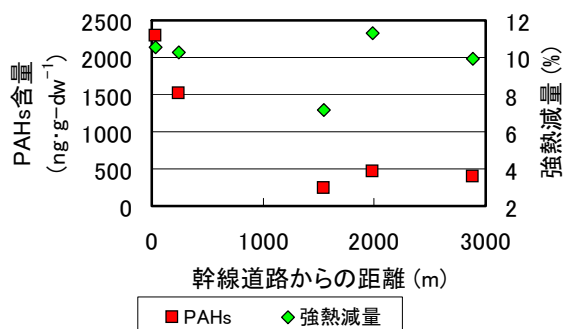


図5.4.4 農地土壤中のPAHs含量(大沢野).

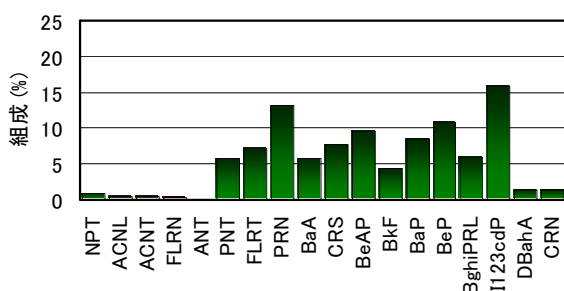


図5.4.5(a) 農地土壤中のPAHs組成
(O-1～2平均値).

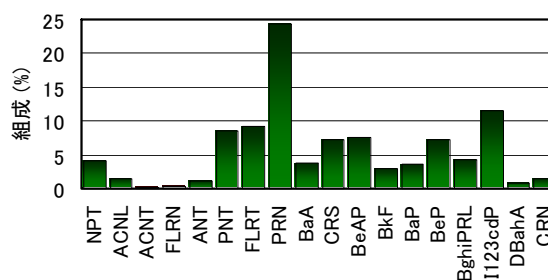


図5.4.5(b) 農地土壤中のPAHs組成
(O-3～5平均値).

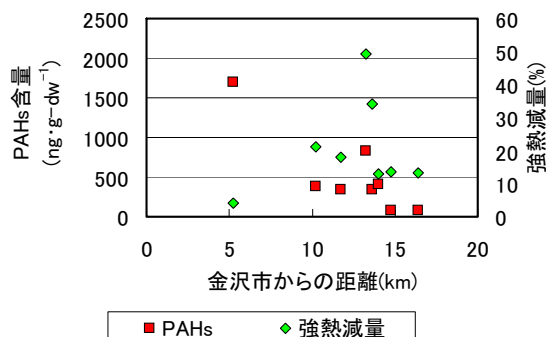


図5.4.6 緑地・森林土壤中のPAHs含量
(医王山系).

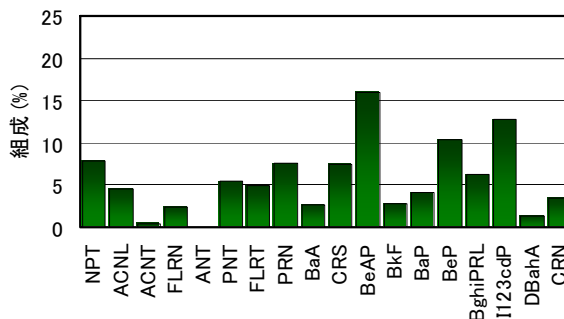


図5.4.7 緑地・森林土壤中のPAHs組成
(医王山系 1-1～8平均値).

大沢野町における農地土壌の調査(図5.4.4参照)によると、PAHs含量は乾燥質量基準で251～2590 $\text{ng}\cdot\text{g-dw}^{-1}$ であり、とくにO-1～2における含有量が高かった。有機物量とPAHs含量との間には規則性が認められないので、O-1～2において含有量が高かったのは自動車や道路由来の排気ガス、タイヤ・アスファルト粉塵と住宅や事業場などにおける化石燃料消費が原因と考えられる。O-3～5の3地点のみで見ると、有機物量が多い地点でPAHs含量が高くなった。PAHsの組成(図5.4.5(a)～(b)参照)はO-1～2とO-3～5とで若干の相違があった。すなわち、O-1と2はよく似ており、PRN、BeAP、BePおよびI123cdPが多く認められた。また、O-3～5もよく類似しており、PRNが多いのが特徴であり、次いでI123cdPおよびFLRTが多かった。よって、O-1～2とO-3～5はそれぞれ発生源が同一と考えられる。

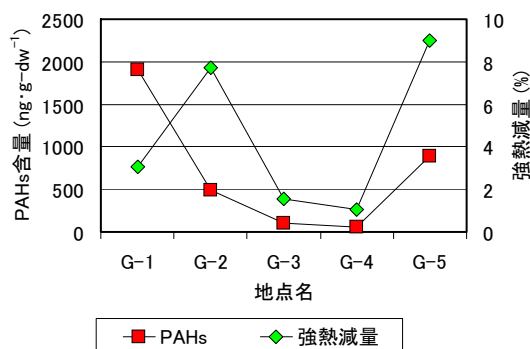


図5.4.8 下条川における底質中PAHs含量。

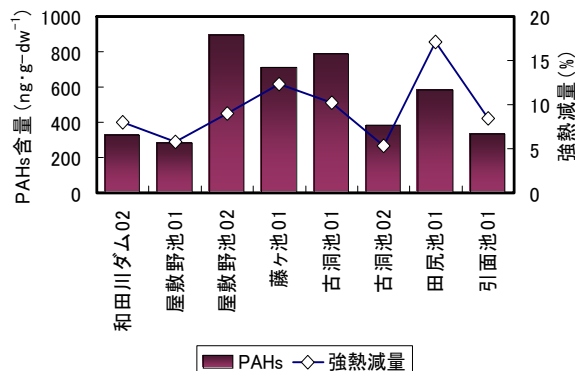


図5.4.9 底質中のPAHs含量と強熱減量。

医王山系における緑地・森林土壌の調査(図5.4.6参照)ではPAHs含量が74.0～1690ng・g-dw⁻¹であり、金沢市からの距離が大きいほどPAHs含量が少なくなる傾向にあった。I-4はI-1に次いでPAHs含量が大きかったが、市街地の影響に加え、有機物量が非常に大きかったこと、また、標高が890mと高く、降水量が多いため降下量が多いことも原因と考えられる。PAHsの組成(図5.4.7参照)について見ると、I-2でBeAPが多いこと、I-3で低分子のPAHsが多いこと、I-7～8でNPTが多いことを除くと、他の組成はどの地点も類似しており、PRN, BeAP, BeP, I123cdPなどが多かった。

以上、得られた知見をまとめると、次のとおりである。①土壌中のPAHs含量は74.0～2590ng・g-dw⁻¹であった。②市街地や幹線道路といった発生源からの距離が大きくなるにしたがってPAHs含量が小さくなる傾向があった。③同じ調査地域で、同程度のPAHs含量であれば有機物量が多いほどPAHs含量が大きくなる傾向があった。④組成では特異的な成分が多くなる地点もあったが、全体としてはPRN, BeAP, BeP, I123cdPが多かった。

5.4.2.3 貯水池・溜池・河川の底質、上層水、生物

下条川における流下方向の調査では、図5.4.8に示すように河口(G-1)および最上流の屋敷野池(G-5)の底質のPAHs含量がそれぞれ1910および893ng・g-dw⁻¹と高く、次いでG-2が491ng・g-dw⁻¹と高かった。このように、まず、下流域でPAHs含量が高いのは、G-2の上流に小杉町の市街地が広がっており、道路排水や事業場排水などの影響があること、底質の有機物量が多く、吸着容量が大きいことなどによると考えられる。それに加え、G-1は富山新港内であり、船舶からの流出油の寄与も考えられる。また、最上流の屋敷野池でPAHs含量が高いのは、停滞性水域のため底質の粒度が細かく、有機物量が多いので、PAHsの吸着量が多いことが原因と考えられる。G-3～4では粒度が粗く、有機物量が少ないため、PAHs含量は小さかった(100, 55.5ng・g-dw⁻¹)。PAHsの組成について見ると、全体としてはPRN, BeAP, BeP, I123cdPなどが多く認められた。G-1ではとくにI123cdPとBePが多いのが特徴であり、G-3～4ではNPTが、G-5ではI123cdPが多かった。

貯水池、溜池の底質では、PAHs含量が282～893ng・g-dw⁻¹であった(図5.4.9参照)。ここで注意すべきは屋敷野池と古洞池のように2ヶ年とも調査した溜池である。2ヶ年ともいずれの溜池もほぼ同じ場所の4～5mの範囲で数回の採取を行ない、よく混合して分析したが、屋敷野池では2ヶ年のデータが282と893ng・g-dw⁻¹、古洞池では383と789ng・g-dw⁻¹というように2倍以上の差が生じ

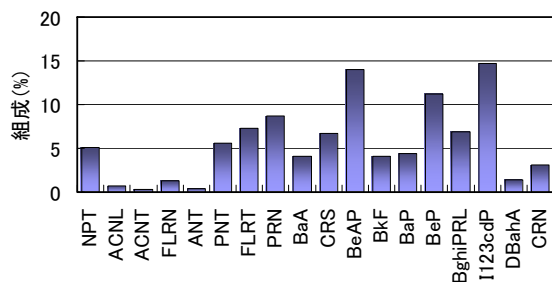


図5.4.10 底質中のPAHs組成
(貯水池・溜池平均値)。

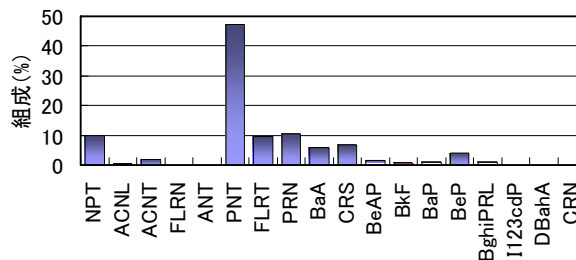


図5.4.11 上層水中の懸濁態PAHsの組成
(貯水池・溜池平均値)。

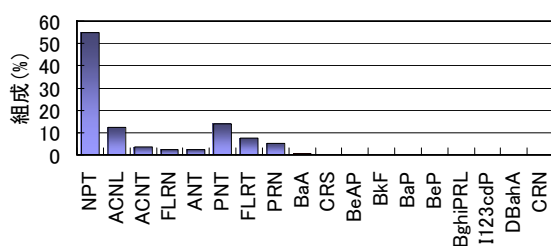


図5.4.12 上層水中の溶存態PAHsの組成
(貯水池・溜池平均値)。

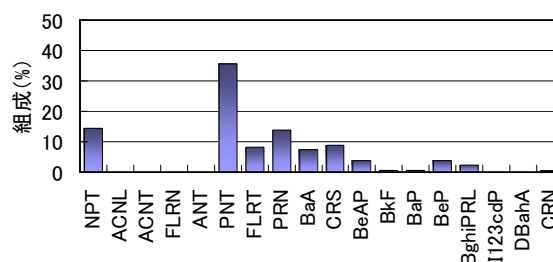


図5.4.13 植物プランクトン中のPAHsの組成
(貯水池・溜池平均値)。

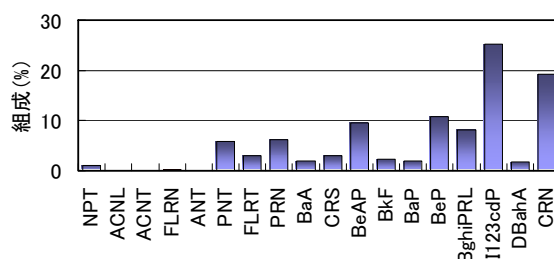


図5.4.14 オオタニ中のPAHsの組成(平均値)。

た。両池の堆積物は長期間かけて形成され、1年の間に負荷量が大きく変動したとは考えられないこと、調査時期は2ヶ年とも10月であり、季節的な影響はあまりないと考えられることから、2ヶ年の差は有機物量によるものと考えられる。すなわち、屋敷野池では強熱減量が5.81と8.99%、古洞池では5.37と10.2%であった。有機物1gあたり(有機物量基準)のPAHs含量を算出すると、屋敷野池で4860と9940 $\text{ng}\cdot\text{g-om}^{-1}$ 、古洞池で7130と7700 $\text{ng}\cdot\text{g-om}^{-1}$ となり、2ヶ年の差は小さくなった。このように採取場所により有機物量とPAHs含量がかなり異なるので、各池底質の代表的なデータを求めるには空間的な変動を十分考慮して採取する必要がある。なお、全調査地点を対象に有機物量とPAHs含量との回帰分析を実施したが、データはばらつき、相関係数は0.465であった。PAHsの組成(図5.4.10参照)についてはどの池でも類似の傾向を示す場合が多く、PRN、BeAP、BeP、I123cdPなどが多く、これは土壌ともよく似ている。

上層水中の懸濁態PAHsは4.64～38.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶存態PAHsは5.85～36.7 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であった。PAHsは疎水性が強いにもかかわらず、懸濁態と溶存態が同程度なのはSS濃度が低いためである。懸濁態物質の主な構成要素である植物プランクトンのPAHs含量は1700～20600 $\text{ng}\cdot\text{g-dw}^{-1}$ であった。組成(図5.4.11～13参照)について見ると、溶存態ではNPTやPNTなど低分子量のPAHsが多

く、BaAおよびCRS以上の分子量のものは認められなかった。懸濁態と植物プランクトンではNPTからCRNまで認められ、土壌、底質と違い、とくにPNTなど低分子量のPAHsの割合も高かった。これは溶存態に多く含まれている成分が懸濁態有機物や植物プランクトンに吸着しているためと考えられる。屋敷野池で採取したオオタニシ中のPAHs含量は $241\sim 451\text{ng}\cdot\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ (サンプル数3)であり、底質と同程度であった。プランクトンと比較すると1～2オーダー低い値であり、上述したようにプランクトンの場合は、体表面に吸着したPAHsのため単位質量あたりの含有量が高くなるものと考えられる。オオタニシ中のPAHsの組成(図5.4.14参照)はI123cdPとCRNが多いのが特徴であり、これら高分子量のPAHsを蓄積しやすい可能性がある。プランクトンや貝類など生物に関するサンプル数はまだ少ないので、今後データの蓄積が必要である。

以上のように、河川、貯水池・溜池等水域の底質および上層水、プランクトン、ならびに貝類のPAHs含有特性を、1河川5地点と6池の調査結果により解明した。得られた知見は以下のとおりである。①下条川底質中のPAHs含量は $55.5\sim 1910\text{ng}\cdot\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ で、下流域と最上流の溜池とで高かった。PAHs含量が高いのは底質の有機物量が多く、吸着容量が大きいことと下流域での道路排水や事業場排水、船舶からの流出油などの影響が原因と考えられる。②下条川源流域の丘陵部に分布する貯水池および溜池の底質中PAHs含量は $282\sim 893\text{ng}\cdot\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ であった。同じ池の底質の場合、有機物量が多いほどPAHs含量が大きくなった。③底質中のPAHsの組成については河川も池も類似の傾向を示す場合が多く、PRN、BeAP、BeP、I123cdPなどが多く、これは土壌ともよく似ていると言える。④上層水中の懸濁態PAHsは $4.64\sim 38.5\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶存態PAHsは $5.85\sim 36.7\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ と同程度であった。⑤植物プランクトンのPAHs含量は $1700\sim 20600\text{ng}\cdot\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ であった。⑥上層水、プランクトン中PAHsの組成について見ると、溶存態では低分子量のPAHsが多かった。懸濁態と植物プランクトンではNPTからCRNまで認められ、土壌、底質と違い、とくにPNTなど低分子量のPAHsの割合も高かった。これは溶存態に多く含まれている成分が懸濁態有機物や植物プランクトンに吸着しているためと考えられる。⑦オオタニシのPAHs含量は $241\sim 451\text{ng}\cdot\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ であり、I123cdPとCRNが多かった。

5.4.3 まとめと水環境におけるPAHsの分布特性

以上の降水および乾性降下物、土壌、底質、上層水、プランクトンならびにオオタニシに関する調査結果を総合して水環境におけるPAHsの分布特性について考察する。統一した基準として媒体1gあたりの含有量で比較することにする。各媒体中のPAHs含量を図5.4.15に示す。すでに述べたように降水の懸濁態では粒子状物質1gあたりで示すと、PAHs含量は $1.26\times 10^4\sim 2.66\times 10^5\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。溶存態では水1gあたりのPAHs含量は $1.72\times 10^{-2}\sim 2.96\times 10^{-1}\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。乾性降下物では $1.28\times 10^4\sim 1.42\times 10^5\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ の範囲を示した。土壌および底質ではそれぞれ $7.40\times 10\sim 2.59\times 10^3\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ および $5.55\times 10\sim 1.91\times 10^3\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ とほぼ同じオーダーであった。貯水池・溜池上層水の懸濁態のPAHs含量は $1.91\times 10^3\sim 1.33\times 10^4\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ 、植物プランクトンでは $1.70\times 10^3\sim 2.06\times 10^4\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ のオーダーであった。溶存態PAHsは水1gあたりの含量で示すと $5.85\times 10^{-3}\sim 3.67\times 10^{-2}\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。また、オオタニシでは $2.41\times 10^2\sim 4.51\times 10^2\text{ng}\cdot\text{g}\cdot\text{dw}^{-1}$ であり、土壌・底質と同オーダーであった。

このように乾性降下物や降水の懸濁態で最も含有量が高いのは化石燃料などの燃焼で発生するPAHsが主に浮遊粒子状物質(煤塵)に吸着しており、それが乾性降下物や降水中の懸濁態物質の主要な構成要素となっているからと考えられる。地上に降下したPAHsの多くは土壌に捕

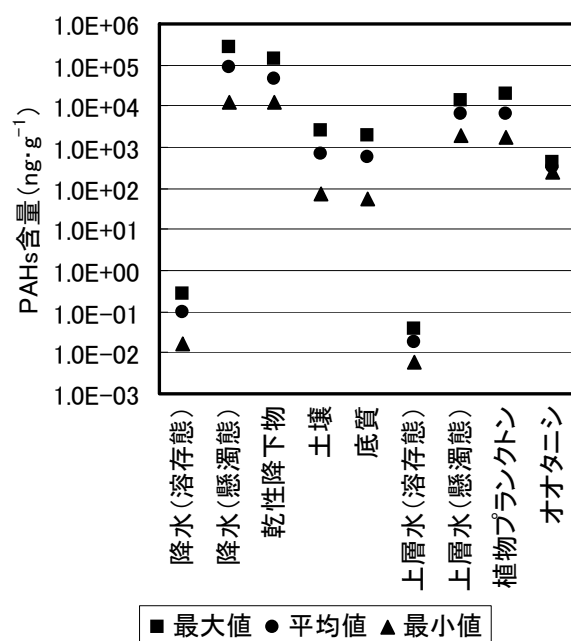


図5.4.15 水環境におけるPAHsの分布特性.

捉されたり、土壌中の有機物に吸着されるが、土壌の構成要素としては粘土鉱物など無機物も多いため、PAHs含量は乾性降下物や降水の懸濁態と比べると $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 倍となる。土壌中のPAHs含量を有機物量1gあたりに換算すると $10^{-3} \sim 1$ 倍となる。土壌は降雨により水域に流出し、底質を形成するので、底質中のPAHs含量は土壌と同オーダーになるものと考えられる。停滞性水域の懸濁態PAHs含量が降水の懸濁態と土壌、底質との中間のオーダーを示すのは、停滞性水域の懸濁態物質の主要な構成要素が植物プランクトンであるためPAHsを吸着したり、蓄積したりしているためと考えられる。降水にしても水域にしても溶存態のPAHsが懸濁態物質や底質と比較して顕著に少ないのは、PAHsが疎水性であることを反映しているためである。両者のうち降水の方が10倍程度含有量が多いのはガス状で発生したPAHsを取り込んでいるためであろう。

組成については、降水と乾性降下物では低分子量から中間の分子量までのPAHsが多いのに対し、土壌と底質では高分子量のPAHsの割合が増加し、オオタニシではさらに高分子量のPAHsの割合が増加することが認められた。これは低分子量のPAHsが疎水性が強くても、より水溶解度が大きいことと微生物や光による分解をより受けやすいため、徐々に高分子量のPAHsの割合が増加するものと考えられる。また、上層水の懸濁態や植物プランクトンでは低分子量から高分子量までのPAHsが認められること、さらに、溶存態では低分子量のPAHsのみ認められることが明らかとなった。

5.5 結言

本章では第4章に続き、大気由来のPAHsを取りあげ、変異原性にも焦点をあてながら、陸域および水域に降下した後の水環境中における挙動の解明を行なった。

5.2節では屋根流出雨水水質に関して実施した2回の調査(調査0007および0011)の結果から、

2～5環のPAHsと変異原性について、時間変動を中心に流出特性を解明した。得られた結論は次のとおりである。①既往の研究によると、SS濃度は流出初期が高いと言われているが、調査0007では堆積物が本格的に流出し始めるまで降雨開始から2時間～2時間半経過していた。これは堆積物と降雨の状況によるものである。調査0011では降雨初期から堆積物が流出しやすい状況にあり、流出初期の濃度が高いという典型的な流出パターンが得られた。②懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示したのに対し、溶存態PAHs濃度は降雨中濃度の減少、抑留量の減少などにより時間の経過とともに減少した。③高分子量になるほど水溶解度が小さくなることを反映して、PAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)は高分子量PAHsほど小さくなった。④各PAHのオクタノール-水分配係数 K_{ow} と懸濁態と溶存態への分配比率 K_{oc} との関係について検討したところ、平衡状態の実験式と比較して、懸濁態への分配が10～1000倍程度大きいことがわかった。⑤PAHsの組成については、懸濁態では4～5環のものが多く傾向にあり、50～75%を占めていた。溶存態では、低分子量のもののほど水溶解度が大きいことを反映して、低分子量PAHsの比率が大きく、2～3環のものが65～90%と多かった。組成の時間変化は全体としてほとんど認められなかった。⑥PAHsと変異原性との関連は試験条件によっては不明確なこともあったが、多くの場合類似の変化傾向が認められた。屋根流出雨水が示す変異原性の主因のひとつは多数のPAHsやその誘導体の複合した効果と考えられる。⑦溶存態サンプルが-S9mixの条件下で変異原性を示したが、これはNPAHsによるものと考えられる。

以上のように屋根流出雨水中のPAHsの挙動においてSSが重要な役割を果たしており、しかも懸濁態と溶存態への分配は実験で得られる理想的な場合より懸濁態側に偏っていることが明らかとなった。そのことは環境中の挙動を考える場合、留意すべき点である。一方それでも、とくに低分子量のPAHsの一部は溶存態として存在しているので、屋根流出雨水を地下へ浸透させるなど、大都市部の水資源としての活用を図る場合、リスク管理のための評価が必要である。また、降水とともに屋根流出雨水でも変異原性が確認されたことも同様に注意が必要である。

5.3節では化学物質による毒性の総括的指標としての変異原性を、溶存態と懸濁態とに分画して評価し、水環境中において懸濁性物質が変異原物質の輸送に果たす役割を中心に解明した。降水、河川および貯水池という流下方向に沿った通年調査と河川の降水時調査とにより得られた知見を要約すると、以下のとおりである。①溶存態の場合、降水では間接変異原性および直接変異原性のいずれにおいても年間を通してほぼ変異原性が認められたのに対し、河川水では5月から8月にかけて、陽性、擬陽性、または、コロニー数が増加したのち生育阻害が認められる場合があった。また、貯水池水では1サンプルを除いてすべて陰性であった。②懸濁態の場合、降水では変異原性が認められることは少なかったのに対し、河川水および貯水池水では間接変異原性が認められることが少なからずあった。③これらの結果は、降水中に溶存態で存在する直接変異原性の物質が流出過程において変化していること、また、間接変異原性の物質は土壌に吸着していることを示しており、吸着した変異原物質は土壌の流出とともに懸濁態として流出、流下していると考えられる。④降雨流出あるいは融雪出水時の変異原性は短期間に変動しており、懸濁性物質の供給源や組成など種々の要因が複雑に関与しているものと考えられる。

このように5.3節では変異原性に限定したが、降水中の変異原物質が河川から貯水池へと流出する過程で懸濁性物質に吸着されたり、変化したりする挙動の一端を解明できた。

最後に5.4節ではPAHsの移動経路に沿って、すなわち降水および乾性降下物、土壌、貯水池・溜池・河川など水域の底質、上層水、プランクトンならびに貝類という水環境の媒体に関する調

査結果を総合してPAHsの分布特性について解明した。得られた知見を要約すると、以下のとおりである。①降水の懸濁態のPAHs含量は $1.26 \times 10^4 \sim 2.66 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、乾性降下物では $1.28 \times 10^4 \sim 1.42 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ の範囲を示した。これらのPAHs含量が最も高いのは、化石燃料などの燃焼で発生するPAHsが主に浮遊粒子状物質に吸着しており、それが乾性降下物や降水中の懸濁態物質の主要な構成要素となっているからと考えられる。②土壌のPAHs含量は $7.40 \times 10 \sim 2.59 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。地上に降下したPAHsの多くは土壌に捕捉されたり、土壌中の有機物に吸着されるが、土壌の構成要素としては粘土鉱物など無機物も多いため、PAHs含量は乾性降下物や降水の懸濁態と比べると $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 倍となった。③底質では $5.55 \times 10 \sim 1.91 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ と土壌とほぼ同じオーダーであった。これは土壌が降雨により水域に流出し、底質を形成するためと考えられる。④貯水池・溜池上層水の懸濁態のPAHs含量は $1.91 \times 10^3 \sim 1.33 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、植物プランクトンでは $1.70 \times 10^3 \sim 2.06 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ のオーダーであった。停滞性水域の懸濁態物質の主要な構成要素が植物プランクトンであるためと考えられる。⑤降水の溶存態では $1.72 \times 10^{-2} \sim 2.96 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。溶存態PAHsは $5.85 \times 10^{-3} \sim 3.67 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。溶存態のPAHsが懸濁態物質や底質と比較して顕著に少ないのは、PAHsが疎水性であることを反映しているためであり、両者のうち降水の方が10倍程度含有量が多いのはガス状で発生したPAHsを取り込んでいるためであると考えられる。⑥オオタニシのPAHs含量は $2.41 \times 10^2 \sim 4.51 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g} \cdot \text{dw}^{-1}$ であり、土壌・底質と同オーダーであった。⑦組成については、降水と乾性降下物では低分子量から中間の分子量までのPAHsが多いのに対し、土壌と底質では高分子量のPAHsの割合が増加し、オオタニシではさらに高分子量のPAHsの割合が増加することが認められた。これは低分子量のPAHsが疎水性が強いと言っても、より水溶解度が大きいことと微生物や光による分解をより受けやすいため、徐々に高分子量のPAHsの割合が増加するものと考えられる。また、上層水の懸濁態や植物プランクトンでは低分子量から高分子量までのPAHsが認められること、さらに、溶存態では低分子量のPAHsのみ認められることが明らかとなった。

このように大気由来PAHsはその物理化学的特性を反映して水環境中の分布が規定されていることがわかる。本研究ではサンプル数が少ない媒体もあるので、さらにデータの収集を図り、リスクアセスメントの判断材料を提供していくことが必要である。

5.6 参考文献

- Galassi S., Guzzella L., Mingazzini M., Viganò L., Capri S. and Sora S.(1992)Toxicological and chemical characterization of organic micropollutants in River Po waters(Italy), *Water Research*, Vol.26, No.1, pp.19-27.
- Karickhoff S. W., Brown D. S. and Scott T. A.(1979)Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments, *Water Research*, Vol.13, pp.241-248.
- Matsui S., Semba N., Matsuda T. and Yamada H.(1991)A new index Rec-volume for the evaluation of DNA toxic pollution in the water environment, *Proc. of the first IAWPRC Intl. Sympo.on Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants in Water*, pp.426-433.
- Matsumoto Y., Sakai S., Kato T., Nakajima T. and Satoh H.(1998)Long-term trends of particulate

- mutagenic activity in the atmosphere of Sapporo. 1. Determination of mutagenic activity by the conventional tester strains TA98 and TA100 during an 18-year period (1974-1992), *Environ. Sci. Technol.* Vol.32, pp.2665-2671.
- Nakamuro K., Ueno H. and Sayato Y.(1991)Evaluation of mutagenicity of municipal river water concentrated using XAD resin column method, *Proc. of the first IAWPRC Intl. Sympo. on Hazard Assessment and Control of Environmental Contaminants in Water*, pp.418-425.
- Sakamoto H. and Hayatsu H.(1990)A simple method for monitoring mutagenicity of river water. Mutagens in Yodo river system, Kyoto-Osaka, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, Vol.44, pp. 521-528.
- USEPA(1985)Guidelines for preparing environmental and waste samples for mutagenicity(Ames) testing: Interim procedures and panel meeting proceedings, *EPA/600/4-85/058*, pp.175-187.
- Valent G.U., Sato M.I.Z., Cristina M., Coelho L.S., Coimbra C.A. and Sanchez P.S.(1993) Monitoring São Paulo state rivers in Brazil for mutagenic activity using the Ames test, *Environ. Toxicol. Wat. Qual.: An Intl. Jour.*, Vol.8, pp.371-381.
- Zobrist J., Müller S.R., Ammann A., Bucheli T.D., Mottier V., Ochs M., Schoenenberger R., Eugster J. and Boller M.(2000)Quality of roof runoff for groundwater infiltration, *Water Research*, Vol.34, pp.1455-1462.
- 岩井和郎 (2000) 肺癌リスクの考え方, 大気環境学会誌, Vol.35, No.3, pp.A57-A65.
- 内海英雄・濱田昭・早津彦哉・橋本徳蔵・相沢靖 (1990) 河川水中変異原活性の季節・流域変動, 水質汚濁研究, Vol.13, No.4, pp.227-234.
- 浦野紘平・高梨啓和・金澤伸浩・藤江幸一 (1994) 水道水のAmes変異原性に関する研究 第1報, 水環境学会誌, Vol.17, No.7, pp.451-460.
- 奥川光治・天野智順 (1998) 降水の変異原性に関する研究, 環境衛生工学研究, Vol.12, No.3, pp.186-191.
- 尾崎則篤・鴈田孝広・福島武彦・山口登志子 (2000) 市街地への多環芳香族炭化水素類の地表面堆積とその降雨時流出, 環境工学研究論文集, Vol.37, pp.403-409.
- 小野芳朗・貫上佳則・小田美光・宗宮功 (1997) 道路路面排水中の多環芳香族化合物ニトロ誘導体由来の遺伝毒性評価, 水環境学会誌, Vol.20, No.11, pp.738-745.
- 仙波範明・紺野貴史・滝上英孝・松井三郎 (1993) 環境水のDNA損傷性評価と試料濃縮方法についての検討, 環境工学研究論文集, Vol.30, pp.235-242.
- 常盤寛 (1991) 大気中の変異原物質とその測定法, 大気汚染学会誌, Vol.26, No.(6), pp.A111-A123.
- 常盤寛 (1992) 大気中のがん原物質, 大気汚染学会誌, Vol.27, No.1, pp.A8-A15.
- 日本薬学会 (1990) 衛生試験法・注解, pp.235-245.
- 久松由東 (1999) 大気環境中の発癌物質, 大気環境学会誌, Vol.34, No.6, pp.A43-A52.
- 益永茂樹・米澤義堯・漆川芳國・福井学 (1994) 沿岸海域における溶存態と懸濁態への化学物質の分配, 環境化学, Vol.4, No.3, pp.619-629.
- 松井三郎・山田春美・仙波範明・紺野貴史・滝上英孝 (1994) 疎水性微量汚染物質のDNA毒性総合評価 (Rec-assay), 環境技術, Vol.23, No.2, pp.13-17.
- 村岡浩爾 (1985) 5.4 地下水水質のダイナミックス, 「水質環境科学」(合田健編著), pp.381-403,

丸善.

山内あい子・松本典文・中川博之・大塚孝子・山崎裕康・垣内靖男(1989)ブルーコットン吸着法による河川水中の多環芳香族炭化水素の分析, 衛生化学, Vol.35, No.4, pp.283-290.
和田安彦(1990)ノンポイント汚染源のモデル解析, pp.28-29, 技報堂出版.

第6章 結論

本研究では、人為汚染物質として代表的な生活環境汚染物質と有害化学物質の水環境における挙動解明を行なうとともに、その挙動を表現する数理モデルを構築し、環境管理・計画の場面における数理モデルの活用を図ることを目的とした。以下に、各章の結論を要約する。

第2章では生活環境汚染物質の河川流域における流出過程を取り扱った。2.2節では、BODを対象水質として、流域および河川における流出、流下の過程をメッシュ法に基づき表現した河川水質予測モデルが中心となったコンピュータシステムを開発した。2.3節では、窒素、リンおよびCODを対象水質とした $L=kQ^n$ 型の流送能力型汚濁流出モデルに着目し、 k 、 n 値を目的変数、種々の流域特性を説明変数とする回帰モデルを確立した。いずれも河川水質環境管理計画や閉鎖性水域の水質管理計画など行政機関等における利用を念頭においており、環境管理施策に対応して水質、負荷量が予測可能なように発生源等の流域特性を変数として組み込んだ。

2.2節で開発した水質予測コンピュータシステムにより、河川および流域における詳細な環境情報が、河川水質環境管理計画において、有効かつ迅速に活用可能になると考えられる。本システムではパーソナルコンピュータと大型汎用コンピュータがオンラインで結ばれている。大型汎用コンピュータ上には流域環境情報データベースが構築されており、パーソナルコンピュータ上では流域環境情報表示システムと河川水質予測モデルが作動する。本システムの特徴は、システムの中心となる河川水質予測モデルが河川流域における詳細な情報を取り扱うことが可能なようにメッシュ法に基づいている点、およびシステムがパーソナルコンピュータを核に構築されており、どこでも、容易に、対話的に河川水質を予測できる点にある。小矢部川にシステムを適用し、36地点の実測水質データを用いて河川水質予測モデルを同定したところ、多くの地点で妥当な結果が得られた。また、本論文では流域環境情報の処理機能、流量と水質の計算・表示に関する各種機能などシステムの機能について示した。これらの機能を利用することにより、河川水質環境管理計画の策定において本システムを有効に活用することができる。

一方、2.3節では、種々の流域特性等を説明変数とする、 k 、 n 値に関する回帰モデルを確立するため、 k 、 n 値と種々の流域特性との関連解析を、14河川17地点に関するデータを用いて行なった。 k 、 n 値に関する重回帰分析により、① k 値に関しては排出負荷量1変数のみが説明変数である回帰モデルでも相関係数が大きいこと、② n 値に関しては k 値あるいは k 値と相関の強い排出負荷量が説明変数として含まれている回帰モデルで相関係数が大きいことがわかった。この結果から k 、 n 値を推定するための回帰モデルを決定し、14河川17地点のデータを用いて検証した。それによると、ほとんどの地点で、推定 k 、 n 値もそれを使って推定した負荷量も実測値の0.5～2.0倍の範囲に含まれた。本研究で提示した $L=kQ^n$ 型汚濁流出モデルは、流量推定のためのタンクモデルと組み合わせることにより、次のような特徴を持つ。

①モデルの中心になっているのは $L=kQ^n$ 型モデルである。よって、パラメータ数が少なく、実用的であり、流量の変動に対応した負荷量の変動を予測することができる。

②モデルの適用に必要なデータは、流量をタンクモデルにより推定するための降水量データと、 k 、 n 値を回帰モデルで推定するための流域特性のデータである。

③よって、 k 、 n 値を確定するための実測流量や負荷量のデータは不必要であり、これらのデータが利用できない河川にもモデルを適用できる。

④ k 、 n 値が流域特性から推定できるので、環境管理施策と対応させて負荷量を予測できる。

第3章では生活環境汚染物質の湖沼における挙動を表現する水質予測モデルに関する研究をとりまとめた。3.2節では琵琶湖南湖を例に、富栄養化水域における水質の季節変化を評価するための水質予測モデルの設定と検証を試みた。モデルは数理生態系モデルからなる北湖および南湖水質モデルを中心に、河川と地下水の流量を推測するタンクモデル、その汚濁負荷量を推測する汚濁負荷量モデル、ならびに琵琶湖の水位と流出流量等を推測する流量モデルの5つのサブモデルから構成され、おのおののモデルについて数式設定を行なった。北湖および南湖水質モデルでは栄養塩を摂取して光合成により増殖する植物プランクトンを中心に据えた。また、富栄養化現象がプランクトンの増殖という有機汚濁の原因でもあることからCODも対象水質とした。さらには湖沼の水質が流入負荷量の変動に大きく影響されることを考慮して、集水域における汚濁負荷量モデルを、タンクモデルと組み合わせた流送能力型汚濁流出モデルで表現した。モデルの検証を1年間のデータについて実施した結果、南湖水質のオーダー、季節変動はおおむね表示し得ることを示した。

3.3節では、モデルの精度に影響を与える時間的、空間的スケールの決定をより客観的なものとするため、その判断材料を提供することを目的とした。そのため、3.2節で構築した数理生態系モデルの入力関数および集水域のサブモデルという湖沼水質モデルの計算の与条件となる部分に関する時間的、空間的スケールに焦点をあて解析を行なった。解析は時間的スケール、空間的スケールを変化させてシミュレーションを実行し、各サブモデルの予測精度を、感度で評価するという手法を用いた。得られた結論を要約すると以下のとおりである。

①珪藻の割合、水温および日射量の時間的スケールを5日から1月に変化させても、北湖水質および南湖水質の予測精度への影響は小さかった。出力に求められる精度を相対誤差10%とすると、これらの入力関数の時間的スケールは1月で十分であった。

②降水量は時間変化が大きくモデルも敏感であるため、時間的スケールを変化させた場合精度への影響は大きかった。しかし、サブモデルによって影響は異なり、流量モデルおよび汚濁負荷量モデルにはタンクモデルの大きな感度がそのまま伝達したのに対し、北湖水質モデルでは1/10程度、南湖水質モデルでは1/4～1/3程度となって伝達した。したがって、タンクモデルの予測精度は南湖水質モデルに比べ3～4倍悪くてもよい。また、南湖水質モデルに求められる予測精度を相対誤差10%とすると降水量の時間的スケールは1月では過大であった。

③入力関数の時間的スケールが精度に与える影響は北湖より南湖の方が大きかった。これは滞留時間の相違によるものであるが、簡略化したモデルによると $T \leq 5 \cdot \Delta t$ (滞留時間が入力関数の時間的スケールの5倍以下)の場合、出力の変動は入力関数の変動の10%以上となった。

④南湖集水域を23流域から1流域に変化させた場合精度に与える影響は、水量に関するサブモデルでは感度が小さく問題にならなかったが、水質に関するサブモデルでは汚濁負荷量モデルでの河川負荷量の感度、その結果として南湖水質モデルの感度が大きくなった。汚濁負荷量モデルの k 、 n 値を年間総負荷量が等しくなるように決定した解析では、汚濁負荷量モデルの河川負荷量も南湖水質モデルも精度が改良された。

⑤汚濁負荷量モデルのパラメータ n の感度解析では、河川負荷量の感度が南湖集水域(23流

域に分割)で0.050～0.096であるのに対し、北湖集水域では1流域とした場合で0.403, 4流域とした場合で0.319を示した。したがって、集水域の空間的スケールの決定では汚濁負荷量モデルの精度(k , n 値の決定)が重要であり、シミュレーション結果の安定性から流域の分割・統合の程度を決めるとともに、年間総負荷量について他の方法(例えば原単位法)での算出値と比較するなどしてより信頼のおけるモデルとすることが必要である。

第4章では大気由来の有害有機化学物質の一つとして多環芳香族炭化水素(PAHs)を取りあげ、大気降下物中のPAHs含有特性と降下量について解明した。また、変異原性についても言及した。

4.3節では、富山県中央部の都市近郊において、2001年8月から2003年1月まで実施した降水と乾性降下物それぞれに関する詳細調査の結果から、PAHs含有特性、降水の変異原性ならびにPAHs降下量等について解明した。得られた結論は以下のとおりである。

①降水中のPAHs全成分濃度は溶存態で $17.2\sim 296\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、懸濁態で $8.77\sim 1180\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 、総量で $42.6\sim 1320\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ であり、冬高夏低の傾向を示した。

②重回帰分析によりPAHs濃度に及ぼす気象条件の影響を解析したところ、越境汚染に対応する気圧配置パターンと希釈効果に対応する平均降水強度の説明能力が大きいことがわかった。

③低分子量のPAHsでは溶存態で存在する割合が一定程度あった。また、平衡状態と比べ、懸濁態への分配が10～10000倍程度大きいことがわかった。

④降水の変異原性は冬季に強く、夏季に弱い傾向を示し、PAHs濃度の季節変動と類似していた。一方、懸濁態よりも溶存態サンプルの変異原性の方が、また間接変異原性よりも直接変異原性の方が強いという特徴を示した。これはおもにNPAHsの寄与による可能性が高い。

⑤PAHs全成分の年間降下量は降水で $710\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ および乾性降下物で $174\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であり、両者合わせると $884\text{g}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{y}^{-1}$ であった。降水に対して、乾性降下物による降下量は24.5%であり、無視できない大きさであった。

4.4節では、冬季における降下量の増大の原因を明らかにすることを目的として、北陸地方から東海地方に至る調査地点で、PAHs大気降下量と組成の経月変動ならびに地域変動を解明した。2003年から2005年までの2回の冬季に実施した調査研究から得られた結論は以下のとおりである。

①11月下旬から2月にかけて北陸地方ではPAHs降下量が増大した。しかも、農村部・山間部においてもPAHs降下量は都市・都市近郊部とさほど差がなかった。しかし、東海地方では1日あたりのPAHs降下量の冬季における増加が認められず、北陸の諸地点よりかなり低かった。降水量1mmあたりのPAHs降下量でも農村部・山間部の美並では北陸よりかなり低かった。名古屋では北陸の最低レベル程度であった。これらのことは、東アジア諸国から長距離輸送されてきたPAHsが脊梁山脈の日本海側で降水により降下し、東海地方へはあまり到達していないが、都市部では国内起源の発生源の寄与で再びPAHs降下量が増大していることを示していると考えられる。

②PAHsの組成は北陸地方と東海地方とでは異なっていることが多かったが、時期によっては北陸から東海まで類似していることもあった。概して言うと、東海地方では低分子量のPAHsが多い傾向にあった。また、北陸地方では都市・都市近郊部も農村部・山間部も組成とその変化が類

似しており、発生源からの広域的な汚染が考えられた。東海地方の美並と名古屋は相違する点があった。これは名古屋の大都市圏における発生源の影響と考えられた。組成の経月変化では、PAHs降下量が最も多くなる12月下旬～1月中旬を中心に、1年目は5～6環のPAHsの割合が多くなったが、2年目では3～4環のPAHsの割合が多くなった。

③PAHs14成分の組成を変数としてクラスター分析を適用し、地点間の類似性(地域変動)とともに季節変化も解析した。その結果、前項②の結論を統計的にも確認できた。

④PAHsの組成変化に対する気象条件の影響を解析するため、重回帰分析を実施したところ、最も説明能力のある気象因子は南西風頻度あるいは北西風頻度といった風向であった。次いで降水量や全天日射量も説明能力があった。

以上のように降水中のPAHs濃度、PAHs降下量でも、PAHsの組成でも気象条件、とくに低気圧の通過パターンや風向など大気塊の移動経路の重要性が示された。

第5章では第4章に続き、大気由来のPAHsを取りあげ、変異原性にも焦点をあてながら、陸域および水域に降下した後の水環境中における挙動の解明を行なった。

5.2節では屋根流出雨水水質に関して実施した2回の調査(調査0007および0011)の結果から、2～5環のPAHsと変異原性について、時間変動を中心に流出特性を解明した。得られた結論は次のとおりである。

①既往の研究によると、SS濃度は流出初期が高いと言われているが、調査0007では堆積物が本格的に流出し始めるまで降雨開始から2時間～2時間半経過していた。これは堆積物と降雨の状況によるものである。調査0011では降雨初期から堆積物が流出しやすい状況にあり、流出初期の濃度が高いという典型的な流出パターンが得られた。

②懸濁態PAHs濃度はSS濃度に対応した変化を示したのに対し、溶存態PAHs濃度は降雨中濃度の減少、抑留量の減少などにより時間の経過とともに減少した。

③高分子量になるほど水溶解度が小さくなることを反映して、PAHsのTotal量(懸濁態+溶存態)に対する溶存態の比率(S/T)は高分子量PAHsほど小さくなった。

④各PAHのオクタノール-水分配係数 K_{ow} と懸濁態と溶存態への分配比率 K_{oc} との関係について検討したところ、平衡状態の実験式と比較して、懸濁態への分配が10～1000倍程度大きいことがわかった。

⑤PAHsの組成については、懸濁態では4～5環のものが多く傾向にあり、50～75%を占めていた。溶存態では、低分子量のもののほど水溶解度が大きいことを反映して、低分子量PAHsの比率が大きく、2～3環のものが65～90%と多かった。組成の時間変化は全体としてほとんど認められなかった。

⑥PAHsと変異原性との関連は試験条件によっては不明確なこともあったが、多くの場合類似の変化傾向が認められた。屋根流出雨水が示す変異原性の主因のひとつは多数のPAHsやその誘導体の複合した効果と考えられる。

⑦溶存態サンプルが直接変異原性を示したが、これはNPAHsによるものと考えられる。

以上のように屋根流出雨水中のPAHsの挙動においてSSが重要な役割を果たしており、しかも懸濁態と溶存態への分配は実験で得られる理想的な場合より懸濁態側に偏っていることが明らかとなった。そのことは環境中の挙動を考える場合、留意すべき点である。一方それでも、とくに低分子量のPAHsの一部は溶存態として存在しているので、屋根流出雨水を地下へ浸透させるな

ど、大都市部の水資源としての活用を図る場合、リスク管理のための評価が必要である。また、降水とともに屋根流出雨水でも変異原性が確認されたことも同様に注意が必要である。

5.3節では化学物質による毒性の総括的指標としての変異原性を、溶存態と懸濁態とに分画して評価し、水環境中において懸濁性物質が変異原物質の輸送に果たす役割を中心に解明した。降水、河川および貯水池という流下方向に沿った通年調査と河川の降水時調査とにより得られた知見を要約すると、以下のとおりである。

①溶存態の場合、降水では間接変異原性および直接変異原性いずれにおいても年間を通してほぼ変異原性が認められたのに対し、河川水では5月から8月にかけて、陽性、擬陽性、または、コロニー数が増加したのち生育阻害が認められる場合があった。また、貯水池水では1サンプルを除いてすべて陰性であった。

②懸濁態の場合、降水では変異原性が認められることは少なかったのに対し、河川水および貯水池水では間接変異原性が認められることが少なからずあった。

③これらの結果は、降水中に溶存態で存在する直接変異原性の物質が流出過程において変化していること、また、間接変異原性の物質は土壤に吸着していることを示しており、吸着した変異原物質は土壤の流出とともに懸濁態として流出、流下していると考えられる。

④降雨流出あるいは融雪出水時の変異原性は短期間に変動しており、懸濁性物質の供給源や組成など種々の要因が複雑に関与しているものと考えられる。

このように5.3節では変異原性に限定したが、降水中の変異原物質が河川から貯水池へと流出する過程で懸濁性物質に吸着されたり、変化したりする挙動の一端を解明できた。

最後に5.4節ではPAHsの移動経路に沿って、すなわち降水および乾性降下物、土壤、貯水池・溜池・河川など水域の底質、上層水、プランクトンならびに貝類という水環境の媒体に関する調査結果を総合してPAHsの分布特性について解明した。得られた知見を要約すると、以下のとおりである。

①降水の懸濁態のPAHs含量は $1.26 \times 10^4 \sim 2.66 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、乾性降下物では $1.28 \times 10^4 \sim 1.42 \times 10^5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ の範囲を示した。これらのPAHs含量が最も高いのは、化石燃料などの燃焼で発生するPAHsが主に浮遊粒子状物質に吸着しており、それが乾性降下物や降水中の懸濁態物質の主要な構成要素となっているからと考えられる。

②土壤のPAHs含量は $7.40 \times 10 \sim 2.59 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。地上に降下したPAHsの多くは土壤に捕捉されたり、土壤中の有機物に吸着されるが、土壤の構成要素としては粘土鉱物など無機物も多いため、PAHs含量は乾性降下物や降水の懸濁態と比べると $10^{-4} \sim 10^{-1}$ 倍となった。

③底質では $5.55 \times 10 \sim 1.91 \times 10^3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ と土壤とほぼ同じオーダーであった。これは土壤が降雨により水域に流出し、底質を形成するためと考えられる。

④貯水池・溜池上層水の懸濁態のPAHs含量は $1.91 \times 10^3 \sim 1.33 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、植物プランクトンでは $1.70 \times 10^3 \sim 2.06 \times 10^4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ のオーダーであった。停滞性水域の懸濁態物質の主要な構成要素が植物プランクトンであるためと考えられる。

⑤降水の溶存態では $1.72 \times 10^{-2} \sim 2.96 \times 10^{-1} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。上層水の溶存態PAHsは $5.85 \times 10^{-3} \sim 3.67 \times 10^{-2} \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。溶存態のPAHsが懸濁態物質や底質と比較して顕著に少ないのは、PAHsが疎水性であることを反映しているためであり、両者のうち降水の方が10倍程度含有量が多いのはガス状で発生したPAHsを取り込んでいるためであると考えられる。

⑥オオタニシのPAHs含量は $2.41 \times 10^2 \sim 4.51 \times 10^2 \text{ ng} \cdot \text{g} \cdot \text{dw}^{-1}$ であり、土壤・底質と同オーダーで

あった。

⑦組成については、降水と乾性降下物では低分子量から中間の分子量までのPAHsが多いのに対し、土壌と底質では高分子量のPAHsの割合が増加し、オオタニシではさらに高分子量のPAHsの割合が増加することが認められた。これは低分子量のPAHsが疎水性が強くても、より水溶解度が大きいことと微生物や光による分解をより受けやすいため、徐々に高分子量のPAHsの割合が増加するものと考えられる。また、上層水の懸濁態や植物プランクトンでは低分子量から高分子量までのPAHsが認められること、さらに、溶存態では低分子量のPAHsのみ認められることが明らかとなった。

このように大気由来PAHsは疎水性、水溶解度など物理化学的特性を反映して水環境中の分布が規定されていることがわかる。本研究ではサンプル数が少ない媒体もあるので、さらにデータの収集を図り、リスクアセスメントの判断材料を提供していくことが必要である。

最後に、以下では本研究を総括的にまとめる。2.2節では生活環境汚染物質の一つとしてBODを対象に、河川および流域における流出過程を取り扱った。そこでは流出率・流下率という生物分解性の概念が含まれたパラメータの重要性を指摘できる。2.3節で対象とした窒素・リンの場合、BODとは異なり、総量として見ると河川および流域における減少は期待できず、湖沼など受水域への流達率は長期的には1と考えられる。第3章で取り扱った湖沼水質予測モデルとの関連で考えると、河川流域からの負荷量の時間変化が水質管理上とくに重要である。それとともに湖沼水質では窒素・リンに起因するプランクトンの増殖など生態系における生物反応がキーポイントである。本研究で提示した生活環境汚染物質に関する3つのモデル・メッシュ法に基づく河川水質予測モデル、パラメータ値を流域特性から推定する流送能力型汚濁流出モデルおよび数理生態系モデルを中心とした湖沼水質予測モデルは、それぞれの場面において活用できる骨組みを示したものと考えられる。とくに、各モデルが環境管理施策との対応をとれるように配慮したことは一つの特徴である。

一方、有害化学物質の一つとして着目した大気由来のPAHsについては大気降下量の季節的、地域的な変動特性と各種の環境媒体中における含有特性を中心に解明した。化石燃料などの燃焼で発生し、大気を通じて移動、拡散するため、国内外の発生源の寄与が考えられるが、本研究では大気塊の移動経路など気象条件の重要性が示された。陸域や水域の水環境に降下した後の挙動では、疎水性や水溶解度といった物理化学的特性に支配され、とくに懸濁性物質の関与が重要である。しかし、懸濁態と溶存態との間の分配現象では理論的な分配係数から大幅に懸濁態側にずれていることが確認できた。本研究ではPAHsの環境中での挙動のごく一部を解明したにすぎないが、リスク評価や環境管理施策の基礎資料になるものと考えられる。環境管理施策上、大気由来PAHsの国内外における発生源の寄与率が解明される必要があるが、今後の課題である。

本研究では人為汚染物質を生活環境汚染物質と有害化学物質とに分けて解析したが、それぞれで抽出された重要な要因や手法をお互いに参考にすることも有意義である。生活環境汚染物質のなかでも、例えばアンモニア性窒素や硝酸性窒素は、富栄養化防止対策の上から大気由来の負荷量が無視できないが、PAHsと同様に大気塊の移動経路など気象条件との関連解析が今後必要と考えられる。逆に、生活環境汚染物質の挙動において重要な生物活動との関連解析を、PAHsについても行なっていくことが必要である。

謝 辞

本論文は、著者が京都大学大学院工学研究科修士課程在学中から富山県立技術短期大学ならびに富山県立大学短期大学部在職の最近までに行なってきた研究をとりまとめたものです。

本論文をまとめるにあたり、終始熱心にご指導、ご助言を賜りました京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻教授 津野洋博士に心から感謝いたします。津野先生には、広範にわたり分散しがちな研究をまとめるにあたり、適切なご助言をいただき、また何度もタイミングよく激励をしていただきました。さらに、メッシュ法に基づく河川水質予測コンピュータシステムに関する研究ではそのきっかけを作っていただきました。

京都大学大学院教授 藤井滋穂博士には、本論文をまとめるにあたり貴重なご助言、ご指導を賜りました。藤井先生は京都大学において同じ水質工学研究室のご出身であり、本研究の初期の頃からご討議、ご助言をいただきました。深く感謝の意を表します。

京都大学大学院教授 田中宏明博士には、本論文をまとめるにあたり貴重なご助言、ご指導を賜りました。とくに、有害化学物質に関する研究においては以前からご指導をいただけてきました。深く感謝の意を表します。

龍谷大学教授(京都大学名誉教授)の宗宮功博士には、著者が京都大学工学部衛生工学科4回生から修士課程に在学中直接ご指導を賜わり、湖沼の数理生態系モデルに関する研究のきっかけを与えていただきました。また、富山県立技術短期大学の教員採用をご紹介いただき、それが人生の転機にもなりました。その後も広い視野から研究のご指導、ご助言を賜りました。本論文の作成にあたってご指導、ご支援をいただきました。深く感謝いたします。

京都大学大学院助教授 山田春美博士には、論文作成にあたり、仔細な点を含めご指導、ご助言をいただきました。深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたっては、京都大学在学中の教職員・先輩・同輩・後輩の方々、富山県立技術短期大学ならびに富山県立大学では同僚の教職員とアルバイト、卒業生の方々に、ご指導、ご助力をいただきました。また、研究をまとめるにあたり、多くの方々から貴重なデータの提供をいただきました。さらに、現地における調査では多くの大学、研究機関、官公庁、民間会社、さらには卒業生のご家族にもご助力をいただき、便宜を図っていただきました。これら多くの皆様に厚くお礼申しあげます。

なかでも富山県立大学短期大学部環境システム工学科教授 安田郁子博士、同教授 楠井隆史博士、同助教授 能登勇二博士はじめ富山県立大学の多くの教職員の方々にはご指導、ご支援と励ましの言葉を賜りました。最後になりましたが、重ねて心から感謝いたします。